



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

Tratamiento electroquímico de efluentes con compuestos gaseosos de azufre.

Autor: **Ing. Juan Pablo Fornés**

Director: **Ing. José María Bisang**

Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica

PRELINE

Miembros Titulares del Jurado

Dr. Osvaldo Raúl Cámara (UNC – INFIQC – CONICET)

Dra. Cecilia Inés Elsner (UNLP – CIDEPIINT – CONICET)

Dr. Carlos Alberto Marozzi (PRELINE – FIQ – UNL)

Miembros Alternos del Jurado

Dr. Arnaldo Visintin (UNLP – CONICET)

Ing. Gustavo Alberto Pérez Nardini (FIQ – UNL – INGAR)

2017

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor José M. Bisang, por su dedicación, enseñanzas y consejos a lo largo de estos años de trabajo.

A Wanda, mi mujer.

A los integrantes del PRELINE.

A mis amigos.

A mi familia.

A los que colaboraron en mi actividad científica.

A la Facultad de Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Litoral por brindar el lugar de trabajo.

A la ANPCyT y CONICET por el financiamiento que permitió realizar esta Tesis.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

El trabajo de investigación de esta tesis dio como resultado la publicación de los siguientes trabajos en congresos y artículos en revistas indexadas con referato:

Congresos

- “Electrochemical production of colloidal sulphur by oxidation of hydrogen sulphide at a lead three-dimensional rotating cylinder anode”. Autores: J. P. Fornés, A. N. Colli, J. M. Bisang. 10th World Congress of Chemical Engineering. Barcelona, España. 2017.
- “Cathodic Depassivation by Increasing the Temperature in the Production of Colloidal Sulphur by Sulphur Dioxide Reduction”. Autores: J. P. Fornés, J. M. Bisang. The 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Países Bajos, Holanda. 2016.
- “Producción Electroquímica de Azufre Coloidal Mediante un Reactor con Electrodo Planos Paralelos y Flujo Convergente”. Autores: J. P. Fornés, J. M. Bisang, A. N. Colli. VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina. 2015.
- “Reactores Electroquímicos con Electrodo de Cilindro Rotatorio: del Tratamiento de Efluentes a la Producción de Sustancias con Valor Agregado”. Autores: J. P. Fornés; J. M. Bisang; O. González Pérez. Revista. Artículo Completo. VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química. Buenos Aires, Argentina. 2015.
- “Estudios Fundamentales para la Eliminación Electroquímica de Dióxido de Azufre Desde Efluentes Gaseosos”. Autores: J. P. Fornés; J. M. Bisang; G. González. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. La Serena, Chile. 2014.

Artículos

- “Electrochemical production of colloidal sulphur by oxidation of sulphide ion at lead coated-2- and -3-dimensional rotating cylinder anode surfaces” J. P. Fornés, J. M. Bisang. *Electrochimica Acta*. 243 (2017) 90-97.

- “Cathode depassivation using ultrasound for the production of colloidal sulphur by reduction of sulphur dioxide”. J. P. Fornés, J. M. Bisang. *Electrochimica Acta*. 213 (2016) 186-193.
- “Electrochemical production of colloidal sulphur by reduction of sulphur dioxide using a parallel plate reactor with convergent flow”. J. P. Fornés, J. M. Bisang. *Electrochimica Acta*. 173 (2015) 743-749.
- “Electrochemical conversion of sulfur dioxide with a rotating cylinder electrode working as anode or cathode”. J. P. Fornés, G. González, J. M. Bisang. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 91 (2016) 219-225.

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es analizar desde el punto de vista de la ingeniería electroquímica el tratamiento de efluentes gaseosos sulfurados, principalmente dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, con el fin de transformarlos en sustancias con valor agregado. Se evalúan, a partir de figuras de mérito, diferentes configuraciones de reactores electroquímicos para atender a las necesidades de cada sistema, comparando los resultados experimentales con modelos matemáticos. La tesis se estructura de la siguiente forma:

En el Capítulo I se resumen las principales vías de tratamiento de dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno existentes en la bibliografía. Se destaca como producto atractivo al azufre elemental para ambos contaminantes, describiendo otras formas de obtención y sus usos comerciales.

En el Capítulo II se aborda, con el electrodo de disco rotatorio, el estudio del sistema electroquímico dióxido de azufre disuelto en un electrolito ácido pretendiendo la transformación directa del mismo. Permitiendo conocer las características particulares del sistema y adoptar los materiales para la confección de los electrodos, las magnitudes de las densidades de corriente y los potenciales de trabajo.

En el Capítulo III se implementa un electrodo cilíndrico rotatorio para corroborar y ampliar la información brindada previamente por el electrodo de disco rotatorio. De esta manera se buscan las mejores condiciones de trabajo para realizar la transformación del dióxido de azufre de manera eficiente. Se presenta el problema de la pasivación de los electrodos por la producción de azufre, estudiando como alternativas dividir el reactor y disminuir el bloqueo catódico mediante la generación de hidrógeno o de manera mecánica.

En el Capítulo IV se estudia el comportamiento de un reactor de placas paralelas dividido con doble canal convergente para el tratamiento de SO_2 . Se caracteriza el comportamiento fluidodinámico del equipo experimental y teóricamente. Se buscan los puntos de operación para obtener la mayor producción específica de azufre coloidal variando el caudal de trabajo y el potencial aplicado.

En el Capítulo V se analiza el efecto de la temperatura para prevenir la pasivación del cátodo durante la reducción de dióxido de azufre utilizando un electrodo de cilindro rotatorio y un reactor de placas paralelas con doble flujo convergente.

En el Capítulo VI se analiza la aplicación de ultrasonido como estrategia para reducir la pasivación del cátodo en un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio. Se caracteriza el rendimiento del sistema ultrasónico. Además, se estudia el funcionamiento en un electrolito monofásico y bifásico, evaluando el desempeño del equipo mediante figuras de mérito y modelado matemático.

En el Capítulo VII se plantea el tratamiento electroquímico de sulfuro de hidrógeno disuelto en un electrolito alcalino pretendiendo la transformación directa del mismo. Se realizan curvas de polarización y cronoamperometrías con el electrodo de disco rotatorio. Se adoptan los materiales más adecuados para la construcción de los electrodos, se identifica la magnitud de las densidades de corriente y los potenciales de trabajo, así como también las características particulares del sistema.

En el Capítulo VIII se experimenta con un reactor de electrodo cilíndrico rotatorio para el tratamiento de H_2S con el objetivo de corroborar la información brindada por el electrodo de disco rotatorio. Se implementan electrodos bi- y tridimensionales con la incorporación de una fase gaseosa en el último caso. Se analizan los puntos de trabajo del sistema en diferentes condiciones de operación mediante las figuras de mérito, fortaleciendo la parte experimental con el modelado matemático.

ÍNDICE GENERAL:

AGRADECIMIENTOS.....	iii
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	v
RESUMEN.....	vii
ÍNDICE GENERAL.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxi
Capítulo 1: Estado del arte.....	1
1.I Introducción	3
1. II Tratamiento de SO ₂	3
1.II.a Absorción con reacción química.....	4
1.II.b Reacción heterogénea	9
1.II.c Métodos electroquímicos	12
1.II.c.1 Métodos electroquímicos directos	12
1.II.c.2 Métodos electroquímicos indirectos	23
1.III Tratamiento electroquímico de H ₂ S	27
1.III.a Tratamientos directos	28
1.III.b Tratamientos indirectos	36
1.IV Generación de azufre coloidal.....	40
1.V Usos del azufre	47
1.VI Referencias	50
Capítulo 2: Estudios fundamentales para el tratamiento de dióxido de azufre.....	57
2.I Introducción	59
2.II Experimentos con electrodo de disco rotatorio	61
2.III Sistema reaccionante en presencia de azufre coloidal.....	68
2.IV Conclusiones	70
2.V Referencias	72

Capítulo 3: Experimentos con electrodo de cilindro rotatorio para la reducción-oxidación de dióxido de azufre	73
3.I Introducción	75
3.II Estudios de las reacciones catódicas.....	76
3.III Estudios sobre la influencia del azufre coloidal	84
3.IV Estudios de la reacción anódica	85
3.V Conclusiones.....	93
3.VI Referencias	95
Capítulo 4: Eliminación de dióxido de azufre y producción de azufre coloidal en un reactor electroquímico con electrodos planos paralelos	97
4.I Introducción	99
4.II Equipo experimental	101
4.III Estudios sobre la distribución de tiempos de residencia	105
4.IV Modelado matemático	109
4.V Resultados experimentales	111
4.VI Caracterización del azufre producido.....	120
4.VII Conclusiones	122
4.VIII Referencias	123
Capítulo 5: Estudio del efecto de la temperatura sobre la despasivación del cátodo	125
5.I Introducción	127
5.II Experimentos con electrodo cilíndrico rotatorio	127
5.III Experimentos con reactor de placas paralelas con doble canal convergente	136
5.IV Conclusiones	139
5.V Referencias	140
Capítulo 6: Estudio de la despasivación del cátodo por aplicación de ultrasonido.	141
6.I Introducción	143
6.II Diseño del reactor con ultrasonido	145
6.III Caracterización del sistema ultrasónico	148
6.IV Experimentos utilizando un electrolito monofásico.....	149
6.V Experimentos utilizando un electrolito bifásico	156

6.VI Comparación de los datos experimentales con las predicciones teóricas	159
6.VII Caracterización morfológica del azufre coloidal	163
6.VIII Conclusiones.....	164
6.IX Referencias	165
 Capítulo 7: Estudios con el electrodo de disco rotatorio para el tratamiento electroquímico de H ₂ S	167
7.I Introducción	169
7.II Experimentos con electrodo de disco rotatorio	173
7.III Conclusiones	179
7.IV Referencias	180
 Capítulo 8: Estudios con electrodo de cilindro rotatorio para el tratamiento electroquímico de H ₂ S	183
8.I Introducción	185
8.II Experimentos con un reactor de electrodo de cilindro rotatorio.....	189
8.III Experimentos con electrodos bidimensionales.....	194
8.IV Experimentos con electrodos tridimensionales.....	202
8.V Experimentos en sistema bifásico	207
8.VI Modelado matemático del electrodo tridimensional en sistema bifásico.....	211
8.VII Caracterización morfológica del azufre coloidal	215
8.VIII Conclusiones.....	217
8.IX Referencias	218
 Capítulo 9: Conclusiones	221
9.I Conclusiones finales	223
9.II Líneas de investigación que derivan de la presente tesis.....	225

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Capítulo 1: Estado del arte

Figuras:

Figura 1.1. Esquema del sistema reaccionante para la desulfuración con piedra caliza	5
Figura 1.2. Esquema de trabajo para el reactor de lecho fijo de desulfuración con CaSO_4	7
Figura 1.3. Esquema del sistema catalítico para el tratamiento de SO_2	10
Figura 1.4. Reactor electroquímico de 3 compartimientos para tratamiento de SO_2 .	16
Figura 1.5. Esquema del reactor con electrodo de difusión gaseosa para el tratamiento electroquímico de SO_2	17
Figura 1.6. Curvas de polarización para el disco rotatorio de grafito	18
Figura 1.7. Efecto de la temperatura para el electrodo de grafito	20
Figura 1.8. Reactor electroquímico de platos perforados.....	21
Figura 1.9. Columna de absorción electroquímica.....	22
Figura 1.10. Esquema de la celda de platos sin dividir	25
Figura 1.11. Celda tipo filtro prensa dividida para la producción de Ag^{2+}	26
Figura 1.12. Esquema de la celda de laboratorio para tratamiento de H_2S	31
Figura 1.13. Densidad de corriente vs potencial anódico para la oxidación de H_2S sobre diferentes materiales.....	33
Figura 1.14. Esquema del reactor de flujo para la oxidación de H_2S	34
Figura 1.15. Esquema de la celda de flujo a través para el tratamiento de Na_2S	36
Figura 1.16. Imágenes SEM de nano partículas obtenidas por electrólisis de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	45
Figura 1.17. Imágenes SEM de partículas de azufre obtenidas por el método solvente-no solvente	46

Capítulo 2: Estudios fundamentales para el tratamiento de dióxido de azufre

Figuras:

Figura 2.1. Dispositivo experimental de la celda con tres electrodos utilizado para obtener las curvas de polarización	62
Figura 2.2. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de dióxido de azufre en diferentes materiales	64
Figura 2.3. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de dióxido de azufre a diferentes velocidades de rotación.....	65
Figura 2.4. Densidad de corriente límite en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación para la reducción de dióxido de azufre sobre acero inoxidable 316 L	66
Figura 2.5. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de dióxido de azufre sobre carbón vítreo	67
Figura 2.6. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de dióxido de azufre sobre carbón vítreo en presencia y ausencia de azufre coloidal.....	69
Figura 2.7. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de dióxido de azufre sobre acero inoxidable 316 L con y sin la presencia de azufre coloidal.....	70

Capítulo 3: Experimentos con electrodo de cilindro rotatorio para la reducción-oxidación de dióxido de azufre

Figuras:

Figura 3.1. Representación esquemática del reactor con cilindro rotatorio	77
Figura 3.2. Densidad de corriente en función del tiempo a diferentes potenciales catódicos para la reducción de dióxido de azufre en un electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316 L	78
Figura 3.3. Fotografía del electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316 L recubierto de azufre luego de una electrólisis.....	79
Figura 3.4. Eficiencia de corriente catódica en función del potencial aplicado de los experimentos con el reactor de cilindro rotatorio de la Figura 3.2	81

Figura 3.5. Fotografía del resultado del ensayo a la gota para la detección de sulfuros.....	82
Figura 3.6. Figuras de mérito para la producción de azufre en función del potencial catódico aplicado para un electrodo de cilindro rotatorio de acero inoxidable 316 L.....	83
Figura 3.7. Corriente en función del tiempo para un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio sin dividir	85
Figura 3.8. (a) Representación esquemática del reactor electroquímico con ánodo tridimensional. (b) Vista inferior del electrodo de trabajo.....	86
Figura 3.9. Corriente en función del tiempo para el soporte de grafito sin la estructura tridimensional.....	89
Figura 3.10. Eficiencia de corriente para la oxidación de dióxido de azufre a ácido sulfúrico	90
Figura 3.11. Potencial anódico en función del tiempo para el fieltro de grafito GF-S4 como material de electrodo.....	91
Figura 3.12. Cambio de la concentración de ácido sulfúrico en función de la corriente para GF-S4 como material anódico	92
Figura 3.13. Figuras de mérito en función de la corriente macrocinética para la producción de ácido sulfúrico.....	93

Capítulo 4: Eliminación de dióxido de azufre y producción de azufre coloidal en un electroquímico con electrodos planos paralelos

Tablas:

Tabla 4.1 Parámetros geométricos de los promotores de turbulencia.....	103
Tabla 4.2. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal con electrodo cepillado.....	113
Tabla 4.3. Resultados de los experimentos de obtención de azufre coloidal utilizando un cátodo pulido.....	116
Tabla 4.4. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal	119
Tabla 4.5. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal	119

Figuras:

Figura 4.1. Representación esquemática del reactor electroquímico de placas paralelas con flujo convergente	102
Figura 4.2. Fotografía del compartimiento anódico y catódico del reactor	104
Figura 4.3. Circuito hidráulico para los experimentos con el reactor de placas paralelas	105
Figura 4.4. Comparación de la distribución de tiempos de residencia experimental y teórica.....	108
Figura 4.5. Corriente en función del tiempo para el tratamiento de SO ₂ en el reactor de placas paralelas	112
Figura 4.6. Corriente total en función del tiempo para el tratamiento de SO ₂ en el reactor de placas paralelas	113
Figura 4.7. Variables eléctricas en función del tiempo	114
Figura 4.8. Corriente en función del tiempo para distintos caudales	115
Figura 4.9. Corriente en función del tiempo para distintos potenciales	117
Figura 4.10. Potencial anódico con respecto a calomel saturado en función del tiempo	118
Figura 4.11. Micrografía obtenida a una magnificación × 6000 en el microscopio electrónico de barrido del azufre coloidal.....	120
Figura 4.12. Micrografía obtenida a una magnificación × 2000 en el microscopio electrónico de barrido del azufre despegado del cátodo	121
Figura 4.13. Distribución de diámetros de las partículas de azufre coloidal.....	121

Capítulo 5: Estudio del efecto de la temperatura sobre la despasivación del cátodo

Tablas:

Tabla 5.1. Pérdida de azufre por oxidación química.....	130
---	-----

Figuras:

Figura 5.1. Corriente en función del tiempo para diferentes temperaturas	129
Figura 5.2 Reproducibilidad de los experimentos para el electrodo de cilindro rotatorio.....	132
Figura 5.3. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal sobre un electrodo de acero inoxidable 316 L en función de la temperatura	133

Figura 5.4. Corriente en función del tiempo a diferentes potenciales catódicos.....	134
Figura 5.5. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal sobre un electrodo de acero inoxidable 316 L en función del potencial catódico.....	135
Figura 5.6. Corriente en función del tiempo a diferentes temperaturas	137
Figura 5.7. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal sobre un electrodo de acero inoxidable 316 L en función de la temperatura	138

Capítulo 6: Estudio de la despasivación del cátodo por aplicación de ultrasonido

Figuras:

Figura 6.1. Representación esquemática del reactor con cilindro rotatorio	146
Figura 6.2. Fotografía de la plaqueta de control del emisor ultrasónico	147
Figura 6.3. Variación temporal de la temperatura para determinar la potencia entregada del sistema ultrasónico	149
Figura 6.4. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de SO ₂ utilizando un electrodo cilíndrico rotatorio	151
Figura 6.5. Corriente en función del tiempo para la producción de azufre coloidal en un sistema monofásico	153
Figura 6.6. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal en un cátodo cilíndrico rotatorio en función del potencial en un sistema monofásico	154
Figura 6.7. Corriente en función del tiempo para la producción de azufre coloidal en un sistema bifásico con aplicación de ultrasonido	157
Figura 6.8. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal, utilizando un electrodo cilíndrico rotatorio, en función del potencial catódico, bajo la aplicación de ultrasonido en un sistema bifásico	158
Figura 6.9. Comparación entre las figuras de mérito para la producción de azufre coloidal entre el sistema bifásico y monofásico	159
Figura 6.10. Coeficiente de transferencia de materia volumétrico en función del potencial calculado acorde a la Ec. (6.12)	162
Figura 6.11. Distribución del tamaño de partículas en una muestra de azufre coloidal obtenida con la aplicación de ultrasonido en un electrolito monofásico	163

Capítulo 7: Estudios con el electrodo de disco rotatorio para el tratamiento electroquímico de H₂S

Figuras:

Figura 7.1. Esquema del electrodo de disco rotatorio	173
Figura 7.2. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de HS^- sobre níquel	175
Figura 7.3. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de HS^- sobre níquel, plomo y grafito.....	176
Figura 7.4. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de sulfuro de hidrógeno sobre níquel, plomo y grafito	177
Figura 7.5. Densidad de corriente en función del tiempo para la oxidación de HS^- sobre níquel y plomo.....	178

Capítulo 8: Estudios con electrodo de cilindro rotatorio para el tratamiento electroquímico de H_2S

Tablas:

Tabla 8.1 Composición del baño para electrodeposición de plomo.....	192
Tabla 8.2. Propiedades fisicoquímicas del sistema bifásico	213
Tabla 8.3. Resultados de los experimentos con el distribuidor de gases.....	214

Figuras:

Figura 8.1. Esquema del electrodo cilíndrico rotatorio bipolar.....	186
Figura 8.2. Esquema de la celda hidrociclón.....	188
Figura 8.3. Esquema del electrodo cilíndrico rotatorio de níquel	190
Figura 8.4. Corte transversal del electrodo de cilindro rotatorio de plomo.....	191
Figura 8.5. Esquema del armado del reactor de cilíndrico rotatorio de plomo	193
Figura 8.6. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de níquel.....	195
Figura 8.7. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilindro rotatorio de plomo	196
Figura 8.8. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de sulfuro de hidrógeno.....	197
Figura 8.9. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo	198

Figura 8.10. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo	199
Figura 8.11. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo a diferentes potenciales anódicos.....	200
Figura 8.12. Figuras de mérito en función del potencial anódico para la producción de azufre elemental	202
Figura 8.13. Vista en corte de un electrodo tridimensional de plomo.....	204
Figura 8.14. Corriente en función del tiempo en electrodos cilíndricos rotatorios tridimensionales de plomo a diferentes valores de potencial y espesores de malla	205
Figura 8.15. Figuras de mérito en función del potencial anódico para la producción de azufre elemental para diferentes espesores de mallas.....	207
Figura 8.16. Esquema del reactor con electrodo tridimensional cilíndrico rotatorio recubierto con plomo para electrolito bifásico	208
Figura 8.17. Corriente en función del tiempo para electrodos cilíndricos rotatorio tridimensionales de plomo en el sistema bifásico.....	209
Figura 8.18. Comparación de las figuras de mérito entre el sistema monofásico y bifásico para la producción de azufre coloidal en un electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional recubierto con plomo en función del potencial anódico	210
Figura 8.19. Distribuidor de gases para los experimentos bifásicos	214
Figura 8.20. Distribución del tamaño de partículas en una muestra de azufre coloidal obtenida con el electrolito bifásico	215
Figura 8.21. Micrografía obtenida a una magnificación $\times 2000$ en el microscopio electrónico de barrido del azufre coloidal.....	216
Figura 8.22. Espectro EDS del azufre coloidal producido	216

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Variable definida por la Ec.(8.11) / mol m^{-3}
A_a	Área interfacial / m^2
a_e	Área específica del electrodo referida al volumen de solución / m^{-1}
A_s	Área por unidad de volumen de electrodo / m^{-1}
$B_{\lambda/2}$	Función beta incompleta definida por la Ec.(4.19)
\bar{c}	Concentración en el seno de la solución / mol m^{-3}
c	Concentración / mol m^{-3}
c_H	Concentración de protones / mol m^{-3}
C_p	Calor específico / $\text{kcal kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
D	Coeficiente de difusión / $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
d	Diámetro / m
D_L	Coeficiente de dispersión / $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
d_h	Diámetro hidráulico / m
E_{SCE}	Potencial eléctrico referido al electrodo de calomel saturado / V
E	Distribución de tiempos de residencia
e	Espesor del electrodo / m
E_q	Equivalente en agua / kg
E_s	Consumo energético específico / kW h kg^{-1}
F	Constante de Faraday / 96485 C eq^{-1}
F_n	Caudal molar gaseoso / mol s^{-1}
H	constante de Henry / $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$
I	Corriente eléctrica / A
i_b	Densidad de corriente macrocinética / mA cm^{-2}
j	Densidad de corriente / mA cm^{-2}
j_{lim}	Densidad de corriente límite / mA cm^{-2}
K_1	Primer constante de disociación del H_2S / mol m^{-3}
k_g	Coeficientes de transferencia de material del lado del gas / m s^{-1}
k	Coeficiente de transferencia de materia gas-líquido/ m s^{-1}
k_m	Coeficiente de transferencia de materia sólido-líquido / m s^{-1}
$k_{m,y}$	Coeficiente de transferencia de materia local / m s^{-1}
k_l	Coeficientes de transferencia de material del lado del líquido / m s^{-1}

M	Masa molar / g mol^{-1}
m	Masa / kg
N	Número de datos experimentales
n	Número de canales convergentes
n_r	Número de moles de dióxido de azufre / mol
n_s	Número de moles de azufre / mol
L	Altura del electrodo / m
P	Presión total / atm
Q	Calor / kcal
Q_g	Caudal gaseoso / $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Q_l	Caudal líquido / $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
r_i	Radio interno / m
r_e	Radio externo / m
S	Área del electrodo / m^2
T	Temperatura / $^{\circ}\text{C}$
t	Tiempo / s
U	Voltaje de celda / V
u	Velocidad / m s^{-1}
V	Volumen de electrolito / m^3
V_e	Volumen de la estructura tridimensional / m^3
W	Ancho del electrodo / m
w	Peso del electrodo / kg
X	Conversión
y	coordenada axial
Y_i	Fracción molar gaseosa en la entrada
Y_o	Fracción molar gaseosa en la salida
Y_s	Selectividad

Letras griegas

α	Variable adimensional dada por la Ec.(8.13)
β	Eficiencia de corriente
δ	Densidad / kg m^{-3}
ε	Porosidad

κ	Conductividad efectiva / S m^{-1}
λ	Relación de convergencia definida por Ec.(4.9)
ν	Viscosidad cinemática / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_e	Número de electrones intercambiados
π	Número pi / 3,14159
ρ	Producción específica / $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$
μ	Viscosidad dinámica / $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ζ	Número adimensional definido por la Ec.(4.11)
Ψ	Número adimensional definido por la Ec.(4.18)
ω	Velocidad de rotación / rpm

Números adimensionales con interpretación física

Pe	Número de Péclet
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood

Subíndices

a	Anódico
c	Catódico
0	Inicial
f	Final
medio	Valor medio

Supraíndices

exp	Experimental
teo	Teórico

Abreviaturas

ECM	Error Cuadrático Medio
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy

GF	Graphite Felt
NCE	Normal Calomel Electrode
NHE	Normal Hydrogen Electrode
RVC	Reticulated Vitreous Carbon
SCE	Saturated Calomel Electrode
SEM	Scanning Electron Microscopy

CAPÍTULO 1

ESTADO DEL ARTE

Capítulo 1: Estado del arte

1.I Introducción

Las reglamentaciones vinculadas al tratamiento de efluentes se vuelven más exigentes con el paso del tiempo debido a la propuesta de tecnologías innovadoras y al surgimiento de nuevos materiales. Ello constituye una salvaguarda del medioambiente. Al respecto la electroquímica se presenta como una importante alternativa que puede competir favorablemente con otras disciplinas más convencionales, debiéndose enfatizar que el tratamiento electroquímico de efluentes no sólo consigue eliminar el contaminante sino transformarlo en una especie útil, posibilitando un auténtico reciclado. Ello constituye una ventaja comparativa trascendente que es decisiva para la adopción del proceso más adecuado. En la presente tesis se analiza la transformación electroquímica directa de gases sulfurados, principalmente dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno.

1.II Tratamiento de SO₂

El SO₂ es el causante directo de la lluvia ácida y el smog fotoquímico, se produce generalmente por la combustión de combustibles fósiles particularmente en estaciones generadoras de energía eléctrica, industrias petroquímicas, metalúrgicas y de pulpa de papel. Además proviene de corrientes gaseosas involucradas en procesos industriales que lo utilizan como reactivo de alguna etapa, como por ejemplo en el curtido de cuero con cromo.

Las vías de tratamiento de corrientes gaseosas conteniendo SO₂ pueden catalogarse en [1-3]:

-Absorción con reacción química

-Reacción heterogénea

-Métodos catalíticos

-Métodos electroquímicos

-Directos

-Indirectos

1.II.a Absorción con reacción química

Comprende a los procesos donde los gases contaminantes son absorbidos en un solvente que contiene los reactivos para dar lugar a la reacción química de eliminación. Los productos obtenidos generalmente son sólidos que representan un nuevo efluente.

Lancia *et al.* [4] investigaron un método de desulfuración húmeda empleando una suspensión acuosa de piedra caliza, utilizado para reducir las emisiones de SO₂ de plantas energéticas. La reacción de eliminación producida fue:



Realizaron experimentos en un reactor cilíndrico de vidrio con fondo semi esférico de 0,13 m de diámetro interno con baffles verticales. El equipamiento involucrado se describe en la Figura 1.1, contando con un agitador de paletas y un baño termostatzado para mantener la temperatura de trabajo en 25 °C. Se burbujeó en el fondo del reactor una mezcla gaseosa de SO₂ y N₂ con un flujo volumétrico de $1,43 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones atmosféricas trabajando con diferentes presiones parciales de SO₂. La suspensión fue preparada a partir de un polvo de CaCO₃ con un tamaño de partícula promedio de 50 µm obteniendo concentraciones de sólido de 0,3, 0,44, 0,7 y 1 kg m⁻³. Se alimentó al sistema utilizando una bomba peristáltica manteniendo el caudal constante en $1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Los autores caracterizaron el comportamiento fluidodinámico del reactor mediante experimentos de estímulo-respuesta, respondiendo al modelo de mezcla perfecta. A partir de una velocidad de agitación de 5 s⁻¹ y un hold up de líquido de $4,1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, estimaron el coeficiente de transferencia de materia gas-líquido en $4,81 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Determinaron la concentración de salida de los gases sulfurados utilizaron un analizador UV y mediante una técnica volumétrica la concentración de calcio en solución. El sistema reaccionante se modeló desde la teoría de la película, teniendo en cuenta el aporte migracional de cargas además de la difusión molecular. Dicho modelo ajustó de manera satisfactoria los resultados experimentales. Se obtuvo una conversión máxima de 95 % en el caso de mayor concentración de piedra caliza.

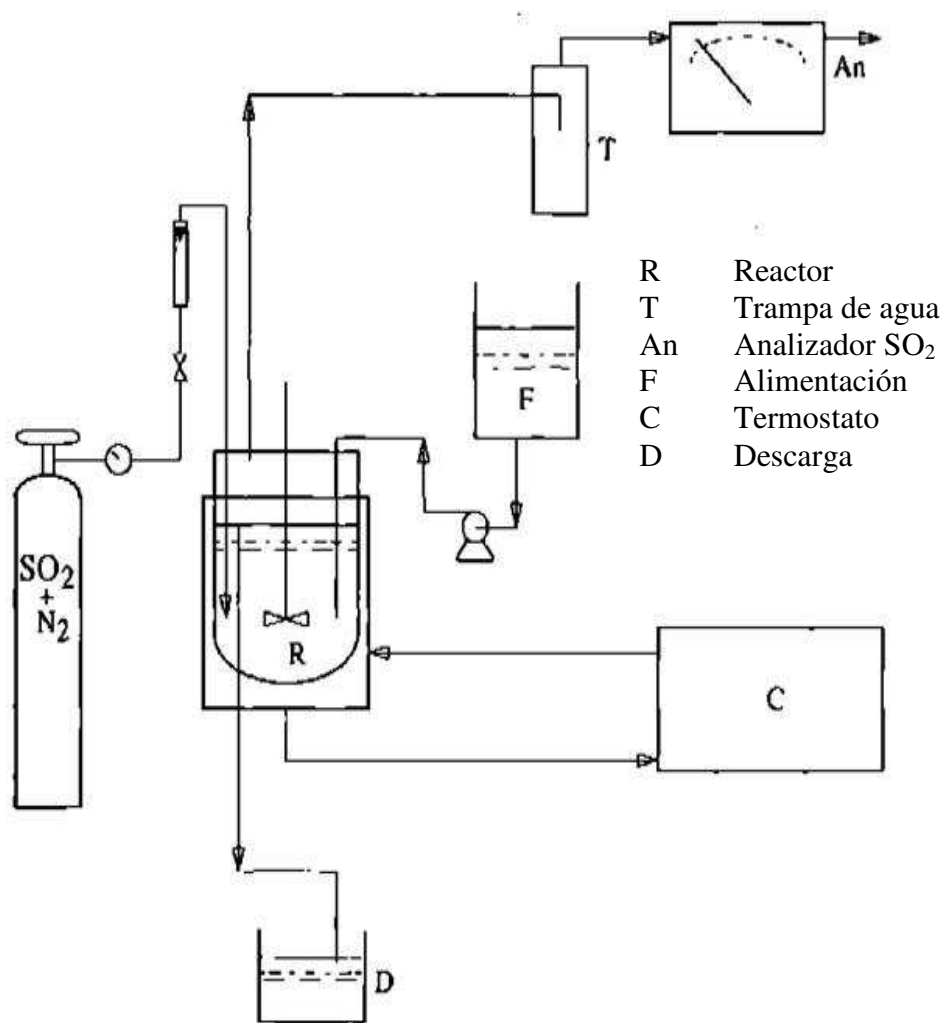


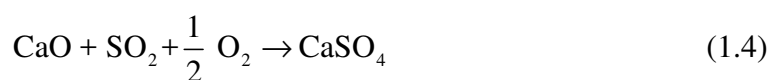
Figura 1.1. Esquema del sistema reaccionante para la desulfuración con piedra caliza.

El método requiere un gran consumo de agua y piedra caliza dando productos de bajo valor comercial que requieren de una disposición adecuada, como por ejemplo el relleno sanitario. Posee la ventaja de ser una tecnología simple con reactivos abundantes en el mercado y trabajar a temperatura ambiente.

Existen además procesos secos para la eliminación de gases sulfurados contaminantes. En este tipo de tecnologías los efluentes que contienen SO_2 se ponen en contacto con un absorbente alcalino, generalmente compuesto de piedra caliza. La baja humedad impide que el absorbente se adhiera a las paredes del reactor que lo contiene y evita su aglomeración en partículas de mayor tamaño. Al finalizar el proceso se obtiene un producto sólido menos agresivo y de fácil deposición.

Shimizu *et al.* [5] estudiaron la eliminación de SO₂ y NO_x de una corriente gaseosa en dos tipos de reactores diferentes. Compararon el desempeño entre un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua de absorbente y un reactor de lecho fijo.

El reactor de lecho fluidizado se construyó en acero inoxidable SUS310S, con geometría cilíndrica de 5,3 cm de diámetro y 4,3 m de altura. La temperatura de trabajo fue 850 °C, controlada a partir de resistencias eléctricas en el interior del equipo. Se alimentó con una corriente de aire en dos sectores espaciados a 1,3 m entre ellos. Los caudales utilizados fueron $7,57 \times 10^{-2}$ y $7,22 \times 10^{-2}$ mol s⁻¹ respectivamente, resultando una velocidad superficial de gas de 6,2 m s⁻¹ a la salida del equipo. La fase fluidizada consistió en una mezcla de piedra caliza y diferentes tipos de carbón previamente caracterizados. La reacción de combustión aportó energía para elevar la temperatura y suministró NO_x y SO₂. En estas condiciones las reacciones químicas involucrando SO₂ resultaron:



Las concentraciones de salida de los gases se cuantificaron en línea mediante luminiscencia química para NO_x y utilizando un sensor infrarrojo no dispersivo para SO₂. La conversión máxima de SO₂ obtenida para este tipo de reactor fue de 80 %. Además la piedra caliza provocó un aumento en las emisiones de NO_x y disminuyó las emisiones de NO₂.

Por otro lado, para los experimentos con el reactor de lecho fijo utilizaron un equipo construido en cuarzo de geometría cilíndrica de 2 cm de diámetro y 6 cm de altura. Se llenó el equipo con la misma piedra caliza del caso anterior diluida en arena de cuarzo. La temperatura de trabajo se mantuvo en 850 °C mediante un conjunto de resistencias eléctricas. Los reactivos ingresaron al sistema con un caudal molar de $2,05 \times 10^{-3}$ mol s⁻¹ de SO₂, a una velocidad de 0,6 m s⁻¹. La Figura 1.2 representa un esquema ilustrativo del proceso.

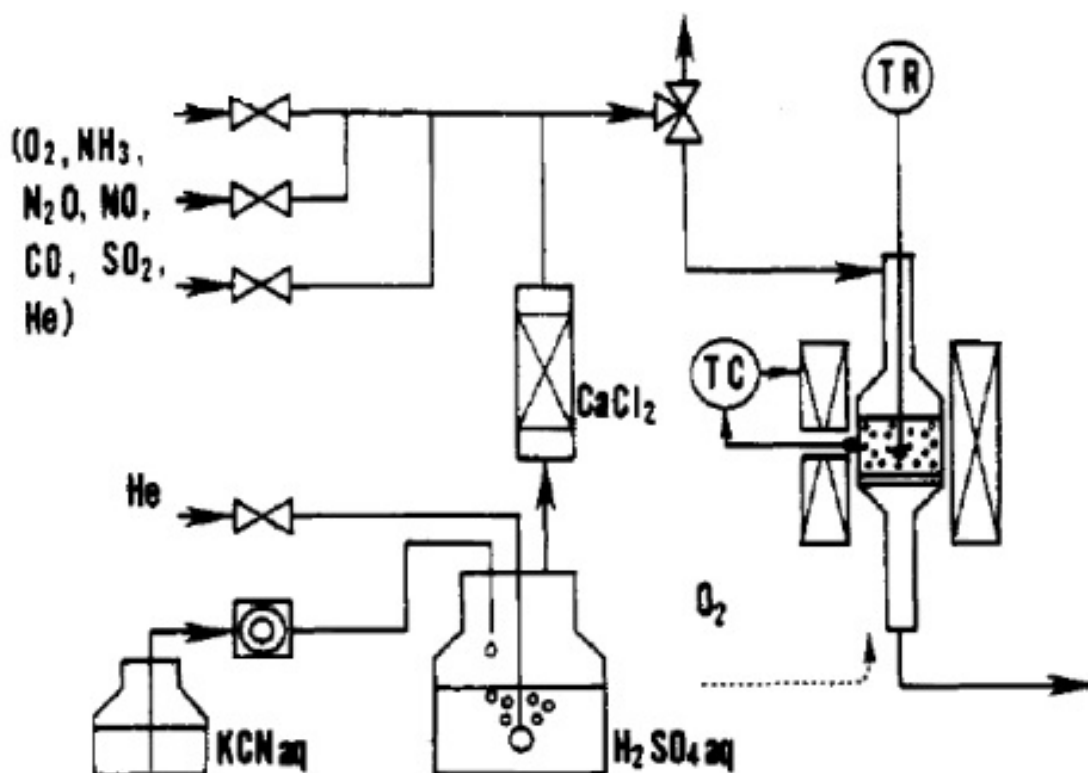
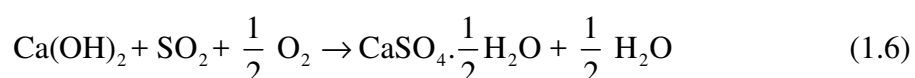
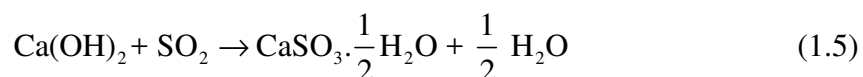


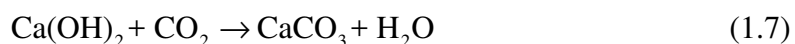
Figura 1.2. Esquema de trabajo para el reactor de lecho fijo de desulfuración con CaCO₃.

Se obtuvo una conversión máxima de 86 % para SO₂ y nula para NO_x. Además la forma de operación de este tipo de reactor no posee reposición de piedra caliza, por lo tanto la conversión fue decreciendo con el tiempo de operación.

Ambos procesos propuestos poseen la desventaja de llevarse a cabo a altas temperaturas y dar productos de bajo valor comercial.

Otra alternativa a tener en cuenta para el tratamiento de SO₂ es el uso de Ca(OH)₂ produciendo la siguiente reacción de eliminación:





Sanders *et. al.* [6] utilizaron un reactor del tipo secador spray alimentado con una solución de hidróxido de calcio y una corriente gaseosa de SO₂. Además estudiaron el efecto de la adición de cenizas al absorbente con un contenido de sólidos en los lodos de 10 % en cada caso. La solución se precalentó a 95 °C e ingresó al secadero donde se eliminó el contenido de agua a una temperatura de 150 °C. Las concentraciones de entrada de SO₂ se mantuvieron en el rango de 2200-2600 ppm y fueron cuantificadas tanto en el ingreso como a la salida mediante dos analizadores infrarrojos. Al finalizar los experimentos el producto sólido fue secado al vacío y llevado a un analizador de azufre total. Del conjunto de experimentos realizados se obtuvo una eficiencia de remoción máxima alrededor del 50 %, con un leve mejoramiento con la adición de cenizas. Este fenómeno dependió del tipo de cenizas utilizadas en la preparación del absorbente.

Esta tecnología requiere un control minucioso del tamaño de partícula y contenido de humedad de los barros para evitar la obstrucción de las boquillas del spray, poseen conversiones menores en comparación con los sistemas que utilizan carbonato de calcio y necesitan temperaturas mayores a la ambiente.

Bart *et al.* [7] propusieron como alternativa la absorción con reacción química empleando una solución acuosa ácida de Fe²⁺-EDTA como absorbente y FeSO₄ con Al₂(SO₄)₃ como catalizadores para obtener ácido sulfúrico como producto final. Lograron contactar la fase gaseosa con el absorbente utilizando una columna con un solo plato perforado fabricada en vidrio, de 0,1 m de diámetro y 2 m de altura. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica. En esas condiciones el SO₂ reaccionó según:



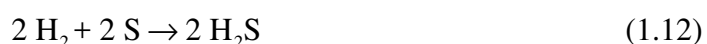
Las mejores condiciones de operación se obtuvieron al utilizar una relación de caudales líquido-gas de $10 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3}$, FeSO_4 3 %w como catalizador y concentraciones de SO_2 hasta de 2000 ppm, produciendo ácido sulfúrico al 16 %w. A mayores concentraciones de H_2SO_4 la absorción de oxígeno en la solución se encontró limitada afectando al rendimiento del sistema.

Esta alternativa presenta la desventaja de poseer una concentración limitante de ácido sulfúrico, además el producto debe ser separado del absorbente y el catalizador requiriendo un proceso adicional.

1.II.b Reacción heterogénea

Se considera reacción heterogénea cuando los reactivos se adsorben en un soporte o catalizador y reaccionan en la superficie del mismo.

Un trabajo pionero, que consta del año 1944, propone utilizar un proceso catalítico heterogéneo para convertir el SO_2 en azufre elemental [8]. El sistema reaccionante se separó en dos etapas, primeramente se realizó la reducción de una parte de la corriente de SO_2 a H_2S , a continuación el SO_2 remanente reaccionó con el H_2S producido en la etapa anterior para dar azufre elemental. Las reacciones de la primera etapa fueron:



Al inicio del proceso se implementó un reactor tubular relleno con un catalizador constituido por 25 %w de sulfuro de hierro y 75 %w de alúmina. La corriente gaseosa tuvo una conversión del 93 % a 316°C y una velocidad espacial de 592 m^3 de gas STP por m^3 de catalizador por hora. En la segunda etapa el H_2S formado reaccionó con la corriente del SO_2 residual, de manera similar al denominado proceso Claus:



Trabajaron con una relación molar de $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 2:1 a 500 m^3 de gas STP por m^3 de catalizador por hora, en este caso el catalizador fue alúmina activada. Se operó a una temperatura de 200 °C y presión atmosférica obteniendo conversiones cercanas a la unidad. En las corrientes gaseosas de salida cada especie fue determinada por métodos volumétricos haciendo burbujear los gases en una solución de $\text{I}_2\text{-KI}$. El azufre producido se depositó sobre el catalizador desactivándolo, para remediar este hecho se regeneró la estructura de alúmina con una corriente de gases inertes a 500 °C durante 2 horas vaporizándolo para su posterior condensación. Un esquema del proceso global utilizado puede apreciarse en la Figura 1.3.

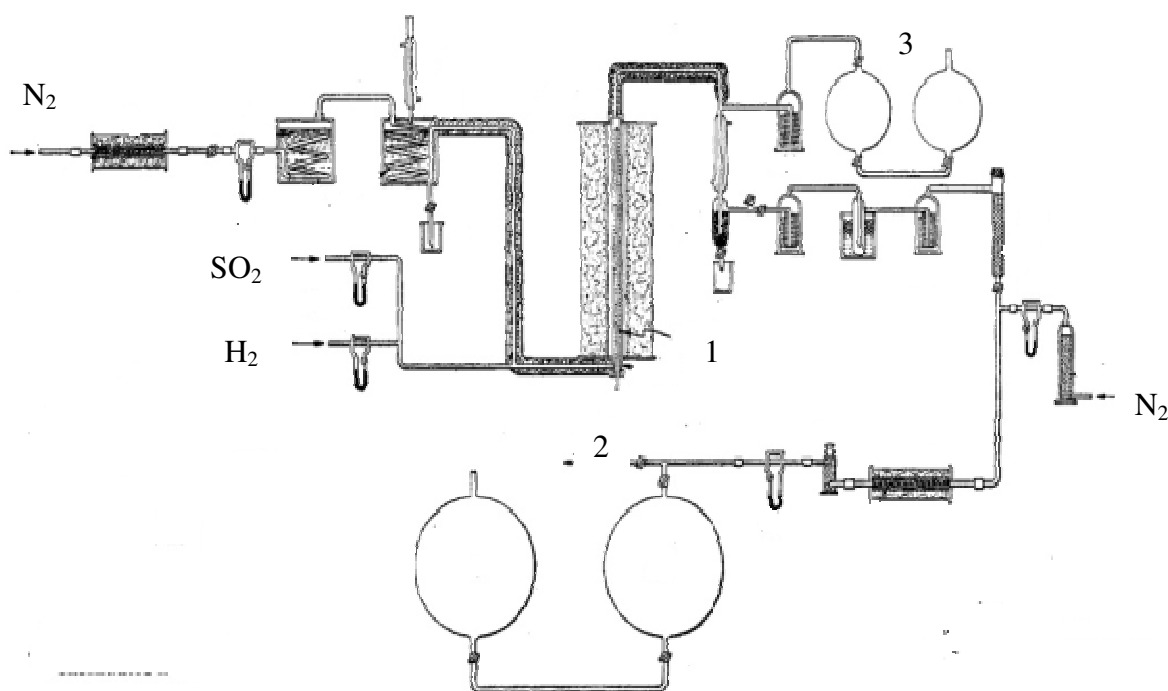
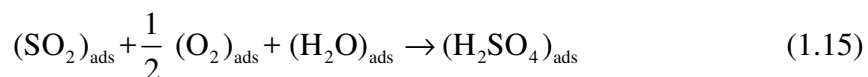


Figura 1.3. Esquema del sistema catalítico para el tratamiento de SO_2 . (1) Reactor. (2) Vacío. (3) $\text{I}_2\text{-KI}$.

Esta vía de tratamiento requiere la utilización de gases corrosivos a altas temperaturas. Además posee etapas discontinuas que requieren paradas o equipos adicionales para continuar trabajando.

Otra alternativa explorada es la adsorción del SO₂ sobre carbón activado, dando lugar a la oxidación catalítica hacia SO₃ con la adición de vapor de agua para formar ácido sulfúrico:



Esta reacción ocurre a temperaturas entre los 20 y 150 °C. De manera periódica el adsorbente se lava con una corriente de vapor de agua obteniendo ácido sulfúrico diluido.

Richter *et al.* [9] realizaron un estudio cinético sobre la reducción de SO₂ en presencia de NO_x. Los gases nitrogenados presentes se redujeron hacia amoníaco reaccionando luego con el SO₂ y el ácido sulfúrico para obtener sulfato de amonio. El producto bloqueó los poros del catalizador y el volumen hueco del lecho del reactor. Este problema provocó discontinuidades en los experimentos. Además realizaron un modelo teórico para correlacionar los resultados experimentales que fue corroborado en equipos a escala piloto de plantas industriales en funcionamiento en Alemania y Japón, obteniendo buenos resultados. Las eficiencias de remoción de SO₂ informadas se encontraron en el rango de 80-99 %, mientras que para NO_x de 30-80 %.

Lizzio *et al.* [10] demostraron experimentalmente que la capacidad de adsorción de SO₂ en carbón activado es inversamente proporcional a la cantidad de oxígeno adsorbido en su superficie. Explicaron este comportamiento a partir de la competencia por los sitios activos superficiales entre los reactivos. Por otro lado, cuando se produjo la regeneración a altas temperaturas ocurrió la reacción inversa generando SO₂ nuevamente, que además de cambiar la estructura porosa del adsorbente provocó su desgaste.

Como la velocidad de reacción de SO₂ depende del tipo de carbón utilizado, Kaixi Li *et al.* [11] investigaron el efecto de adicionar grupos funcionales nitrogenados a la estructura del adsorbente. Se sintetizó el adsorbente activando fibras de carbón con vapor de agua y diferentes concentraciones de amoníaco. Trabajaron con un reactor de lecho fijo de 8 mm de diámetro con una altura para el catalizador de 10 mm. La corriente gaseosa reactiva estuvo compuesta por 1000 ppm de SO₂, 5 %vol de O₂ y 10 %vol de H₂O, a una temperatura de 30 °C y un caudal de 100 ml min⁻¹. En esas

condiciones de operación los catalizadores nitrogenados obtuvieron una conversión 50 % mayor y una menor caída del rendimiento a lo largo del tiempo.

Estas alternativas poseen la ventaja de producir ácido sulfúrico o sulfato de amonio, productos con valor comercial, utilizan una tecnología relativamente barata y de fácil operación. Como desventaja se encuentra la necesidad de regeneración del adsorbente lo cual provoca discontinuidades en la operación, dependencia con el tipo de carbón empleado y control adecuado de las concentraciones de agua y oxígeno.

1.II.c Métodos electroquímicos

El tratamiento electroquímico de dióxido de azufre puede llevarse a cabo de manera directa, reaccionando en la superficie de los electrodos por el pasaje de la corriente eléctrica. Otra alternativa es la oxidación indirecta mediante el uso de mediadores redox regenerados electroquímicamente. Los trabajos que contemplaron ambas posibilidades serán recopilados a continuación.

1.II.c.1 Métodos electroquímicos directos

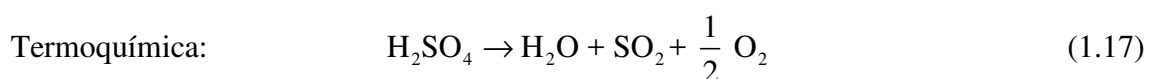
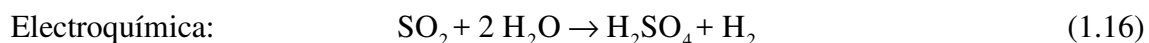
Un trabajo pionero realizado por Foerster *et al.* [12], a principios del siglo XX, propuso la oxidación directa del SO₂ para obtener ditionato. El electrolito fue una solución de 380 g dm⁻³ de Na₂SO₃·7H₂O en medio alcalino. El reactor estuvo construido en vidrio, empleando un volumen de 0,125 dm³ para cada experimento. Como electrodos utilizaron dos placas rectangulares constituidas en negro de platino, 12 cm² para el cátodo y 17 cm² para el ánodo. A partir de un capilar de vidrio ubicado en una perforación central del ánodo fue posible medir el potencial anódico utilizando un electrodo de calomel. Trabajaron a una corriente constante de 0,17 A monitoreando el valor del voltaje de celda. Tuvieron dificultades para estimar la cantidad de ditionato producida y asumieron la formación de sulfato como el otro producto de la oxidación suponiendo una eficiencia de corriente teórica.

Glasstone y Hickling [13] implementaron un reactor con un electrodo cilíndrico rotatorio dividido por un diafragma poroso con el objetivo de identificar los productos de la oxidación de iones sulfito. El electrolito fue una solución de metabisulfito de potasio 0,025 mol dm⁻³ con el pH regulado mediante un buffer de fosfato a temperatura ambiente. Utilizaron ánodos con un área de 55 cm² construidos de platino, oro, níquel y

grafito. Trabajaron a temperatura ambiente y una velocidad de rotación de 550 rpm. Realizaron experimentos a corriente constante identificando ditionato y sulfato como los principales productos. La mayor producción de ditionato informada ocurrió al emplear un electrodo de níquel con la solución a pH 8.

Seo *et al.* [14] realizaron curvas de polarización para la oxidación de SO₂ empleando metales preciosos. La celda estuvo dividida mediante un puente salino evitando así la reducción de los productos del ánodo. El electrolito fue una solución de SO₂ 2×10^{-3} N en 0,1 N de H₂SO₄ como electrolito soporte. Cada compartimiento fue agitado mecánicamente operando a temperatura ambiente. Láminas de 1 cm² de oro y platino fueron implementadas como ánodos, hallando comportamientos similares entre los materiales. Declararon que ocurrió un proceso irreversible que involucró 2 electrones por mol de reactivo, obteniendo sulfato como producto principal.

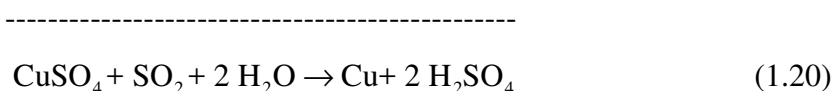
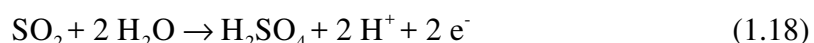
En el marco de la crisis energética en la década de 1970 la oxidación de SO₂ surgió como una reacción complementaria en un proceso de obtención de H₂ denominado Westinghouse [15, 16]. La selección de esta reacción fue debido a que el valor del potencial termodinámico de oxidación de dióxido de azufre a 25 °C en una solución 50 %w en H₂SO₄ es 0,29 V, un valor muy inferior al de producción de oxígeno, 1,23 V, necesitando un 76 % menos de energía para la generación de H₂. El proceso estuvo compuesto por un ciclo electroquímico-térmico, el cual fue acoplado a la obtención de energía nuclear para aprovechar el calor generado. En el reactor electroquímico el SO₂ disuelto se oxidó anódicamente obteniendo H₂SO₄, mientras que en el cátodo se produjo la generación de H₂. Esa etapa ocurrió a 80 °C en solución de ácido sulfúrico al 30 %w. Consecutivamente, el ácido sulfúrico reaccionó en un reactor catalítico a 850 °C suministrando SO₂ para comenzar nuevamente el ciclo. Ocurrió en cada etapa las siguientes reacciones:



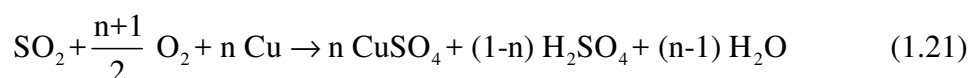
Los materiales anódicos propuestos fueron principalmente metales nobles debido a las condiciones agresivas del sistema y para mejorar la cinética de la reacción anódica. Lu *et al.* [16] evaluaron el desempeño de ánodos de paladio, iridio, platino,

oro, rutenio, iridio y rodio para la oxidación de SO₂. Cada electrodo consistió en un alambre o una barra de 1 cm². Realizaron curvas de polarización en sentido positivo obteniendo un incremento de la corriente con la temperatura de la solución. Destacaron al paladio como el electrocatalizador con mejor desempeño.

Aprovechando lo desarrollado para el proceso Westinghouse, pero con el objetivo de realizar tratamientos de efluentes gaseosos, Kreysa *et al.* [1] investigaron un proceso híbrido, electroquímico y catalítico, para la eliminación de SO₂ disuelto en ácido sulfúrico como electrolito soporte. En la etapa catalítica se realizó la oxidación con oxígeno adsorbido en cobre produciendo ácido sulfúrico y sulfato de cobre. El SO₂ remanente se oxidó electroquímicamente en un ánodo de carbón vítreo, un material de bajo costo comparado con los recopilados anteriormente pero de mayor sobrepotencial para las reacciones propuestas. La reacción catódica fue la deposición del cobre disuelto en la etapa catalítica regenerando el catalizador. En la parte electroquímica el SO₂ reaccionó según:



La reacción catalítica sobre cobre fue:



Mediante este esquema de trabajo los autores lograron reemplazar la reacción catódica de generación de hidrógeno por otra con un potencial de electrodo más noble reduciendo el voltaje aplicado a la celda. Además al consumir parte del reactivo por una vía no electroquímica se redujo la cantidad de carga necesaria para extinguir el contaminante. Ambas mejoras resultaron en un menor consumo energético específico para la eliminación electroquímica de SO₂.

Según los autores para que el producto tenga aplicación técnica es necesario obtener ácido sulfúrico lo más concentrado posible, por ello adoptaron como electrolito soporte una concentración de 30 %w en H_2SO_4 .

Realizaron estudios fundamentales trazando curvas de polarización con un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo a temperaturas de 50 °C y 90 °C. La concentración de la fase gaseosa fue de 0,5 y 1 %vol para SO_2 . A la temperatura de 90 °C, debido a la reducida solubilidad del gas, se obtuvo una baja densidad de corriente límite en una amplia zona previa a la generación de oxígeno; por otro lado a la temperatura de 50 °C se consiguieron corrientes mayores en zonas de alta eficiencia pero en régimen de control activado. Esto implicó que las dimensiones técnicas del reactor estuvieran fuertemente influenciadas por la temperatura.

Estudiaron la reacción catódica con un electrodo de disco rotatorio de cobre utilizando una solución de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} y 0,05 mol dm^{-3} de Cu^{2+} en presencia y ausencia de SO_2 . Los resultados demostraron la posibilidad de realizar la deposición de cobre previa a la reducción del SO_2 en un rango de más de 200 mV. Además la presencia de dióxido de azufre produjo un efecto catalítico sobre la deposición del metal.

Por otro lado, la oxidación catalítica del dióxido de azufre absorbido en una solución de sulfato de cobre fue estudiada en un reactor de lecho fijo. El equipo contó con una sección de flujo de 11 cm^2 , 5 cm de altura y una porosidad de 0,4. El diámetro de las partículas de cobre fue de 1 mm y se utilizó un electrolito conteniendo 100 g dm^{-3} de sulfato de sodio y 3 g dm^{-3} de sulfato de cobre trabajando en co-corriente con mezcla gaseosa de SO_2 en aire.

A partir de los resultados experimentales se propuso trabajar con un reactor de 3 compartimientos divididos por un diafragma, dos compartimientos con esferas de cobre para la corrosión y deposición del mismo y uno central con un ánodo de partículas de grafito. La Figura 1.4 presenta un esquema del mismo.

Utilizaron un diseño factorial 2^2 con dos niveles de temperatura y dos concentraciones de dióxido de azufre en la corriente gaseosa.

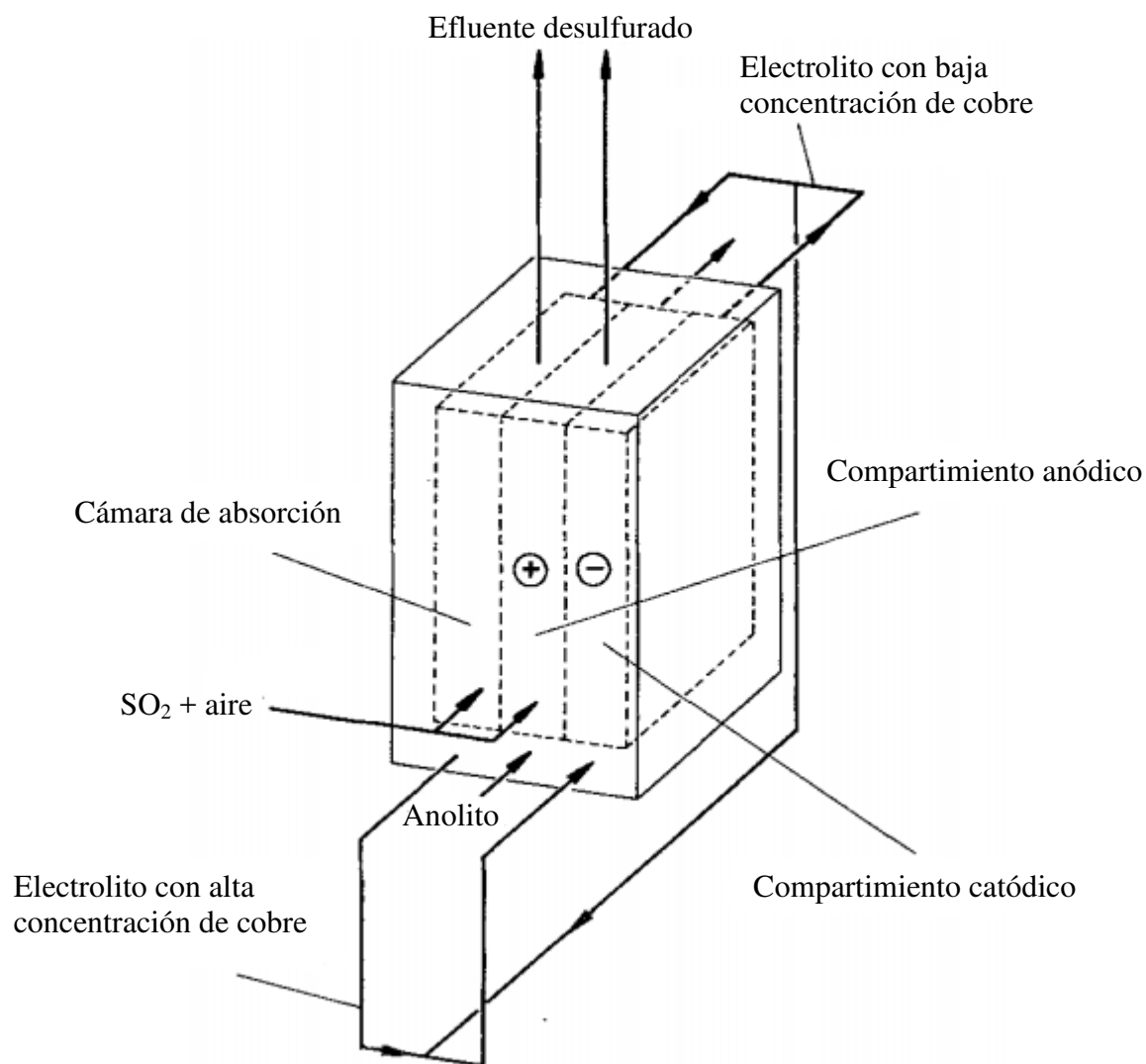


Figura 1.4. Reactor electroquímico de 3 compartimientos para tratamiento de SO_2 .

Las mejores condiciones de operación fueron a 50 °C y 1 %vol SO_2 , donde se obtuvo un rendimiento mayor para la eliminación de SO_2 y la deposición de cobre. Además encontraron una relación de 1,3-3 entre la oxidación de SO_2 y la corrosión del cobre, la cual determinó la proporción de SO_2 que puede ser oxidado catalíticamente reduciendo el consumo energético de la parte electroquímica.

Nikolov *et al.* [17] investigaron la oxidación del SO_2 sobre electrodos de difusión gaseosa. El ánodo con una base de grafito se recubrió por una capa hidrofóbica mediante impregnación con teflón y una capa activa conteniendo ftalocianina de cobalto. El área geométrica fue de 10 cm² para experimentos realizados en la celda de tres electrodos esquematizada en la Figura 1.5. Como cátodo se utilizó una placa de

carburo de wolframio. La referencia fue Hg/Hg₂SO₄ en 4,5 N H₂SO₄. Como electrolito soporte utilizaron ácido sulfúrico 4,5 N a temperatura ambiente.

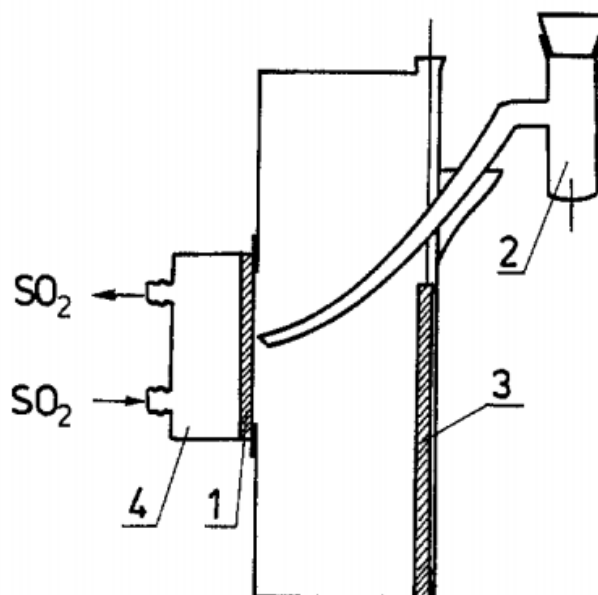


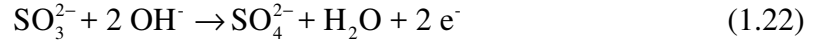
Figura 1.5. Esquema del reactor con electrodo de difusión gaseosa para el tratamiento electroquímico de SO₂. (1) Electrodo de difusión gaseosa. (2) Electrodo de referencia. (3) Contraelectrodo. (4) Cámara de gases.

Controlaron el potencial anódico a un valor de 750 mV vs. RHE, y variaron la concentración del gas en la entrada de la celda. Obtuvieron densidades de corriente de 50 y 80 mA cm⁻² para 25 y 50 %vol de SO₂. Hasta la concentración de 20 %vol lograron una remoción del 100 %, necesaria debido a que la presencia de SO₂ en el catolito puede producir reacciones indeseadas como la formación de azufre elemental.

Por otro lado trabajaron con un reactor del tipo filtro prensa dividido por una membrana catiónica. El equipo contó con una superficie geométrica de 200 cm². Emplearon una concentración de 1 %vol de SO₂ en aire para determinar la dependencia del grado de purificación con el caudal de trabajo. Los mejores resultados al potencial anódico de 750 mV vs. RHE, fueron una densidad de corriente de 2 mA cm⁻² y un grado de remoción de 70 % para un caudal de 20 dm³ h⁻¹.

Esta vía de tratamiento aún necesita mayor desarrollo para lograr un escalado tecnológico.

Una variante propuesta por Lu *et al.* [18] fue la oxidación anódica en medio alcalino. A un pH mayor a 12 el SO_2 presente en la solución se encuentra en la forma de SO_3^{2-} , reaccionando según:



Siendo posible la formación de ditionito:



Realizaron curvas de polarización con un electrodo de disco rotatorio de grafito de 4 mm de diámetro. El electrolito fue una solución 1 mol dm^{-3} de Na_2SO_4 y $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH , utilizando concentraciones de sulfito de sodio de $0,025$ a $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ como reactivo. La temperatura de trabajo se controló en los valores de 25 y 60°C . Los resultados obtenidos están condensados en la Figura 1.6. Para las diferentes velocidades de rotación aplicadas se encuentra una corriente límite entre los potenciales de $0,6$ y $0,9 \text{ V vs. SCE}$. La especie predominante en la oxidación resultó ser sulfato negando la aparición de ditionito en todas las condiciones experimentales.

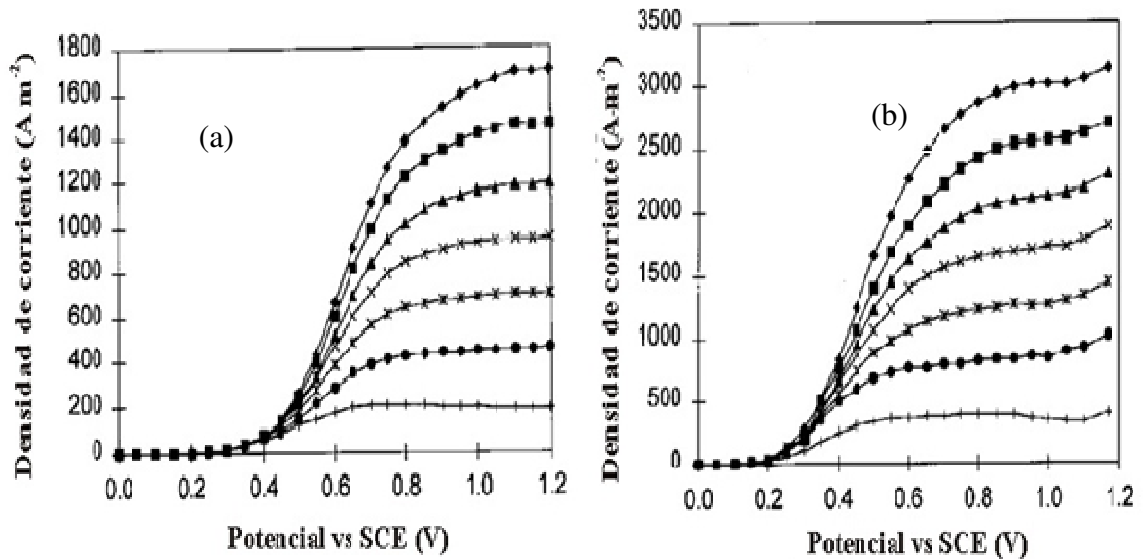


Figura 1.6. Curvas de polarización para el disco rotatorio de grafito a 25 (a) y 60 (b) $^\circ\text{C}$. Electrolito: $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_3 , 1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 y $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH . (♦) 4900 , (■) 3600 , (▲) 2500 , (x) 1600 , (*) 900 , (●) 400 , (+) 100 rpm .

Esta alternativa posee la ventaja de impedir la formación de azufre elemental como reacción catódica, pero a su vez genera sulfato de sodio, un producto comercialmente menos atractivo comparado con el ácido sulfúrico.

Scott y Taama [19] estudiaron el comportamiento de un conjunto de materiales para la oxidación anódica de dióxido de azufre disuelto en ácido sulfúrico. Trazaron curvas de polarización en una celda de vidrio dividida en tres compartimentos de 100 ml usando calomel saturado como electrodo de referencia. Los materiales ensayados fueron paladio, Pt/Ti, acero inoxidable 316, grafito, carbón vítreo, grafito recubierto con paladio y Ebonex recubierto con paladio. Todos los ánodos fueron barras cilíndricas con 5 cm² de área activa. El cátodo consistió en un cilindro de Ebonex. Los materiales no recubiertos fueron pulidos con papel esmerilados, lavados con una solución diluida de ácido sulfúrico y luego con agua desionizada. Los electrodos fueron pre-tratados a un potencial de 30 mV durante 5 minutos en una solución de sulfito de sodio 0,05 mol dm⁻³ en ácido sulfúrico 0,5 mol dm⁻³. Las curvas de polarización se realizaron a 25 °C con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

Los resultados obtenidos demostraron poca actividad catalítica para acero inoxidable presentando corrosión. En el caso del carbón vítreo y grafito se encontraron zonas de oxidación previas a la generación de oxígeno hasta 1,5 V pero a un sobrepotencial 400 mV mayor comparando con los ánodos de Pd y Pt/Ti. Los electrodos recubiertos con paladio presentaron inestabilidad temporal requiriendo la investigación de nuevos métodos de impregnación. El efecto de la variación de la temperatura de trabajo para un ánodo de grafito está representado en la Figura 1.7. Se produjo un incremento de la corriente con la temperatura pero en contrapartida el rango de potenciales de trabajo se redujo por el adelanto de la generación de oxígeno como reacción secundaria.

Determinaron el efecto de la variación en la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito soporte realizando curvas de polarización con un ánodo de paladio. Encontrando un decaimiento de la corriente a medida que disminuía el pH además de producir un aumento en los sobrepotenciales de oxidación de SO₂.

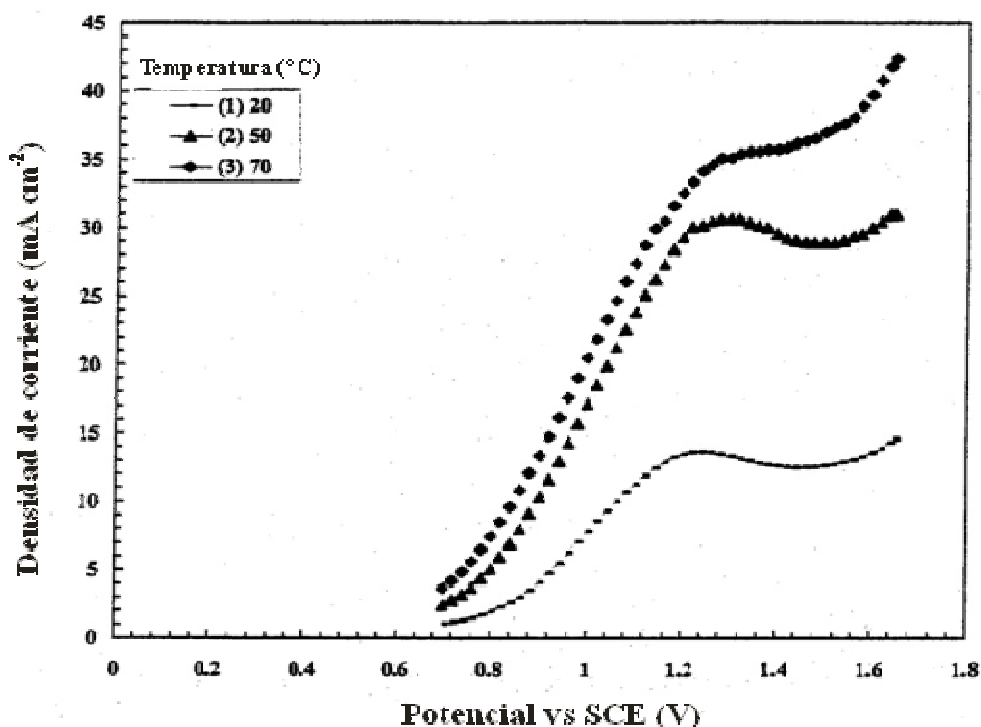


Figura 1.7. Efecto de la temperatura para el electrodo de grafito. Electrolito: SO_3^{2-} $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

A partir de experimentos a corriente constante evaluaron la selectividad del sistema para los ánodos de Pt/Ti y grafito. Obtuvieron eficiencias de corriente del 95 % en ambos materiales decreciendo con el tiempo a medida que se agotaba la cantidad de sulfito en la solución.

Este tipo de estudios fundamentales brindan información valiosa para elegir materiales anódicos apropiados. Además orientan acerca de las condiciones de trabajo para lograr altas eficiencias de corriente, pudiendo ser el grafito el más promisorio dado el bajo costo, fácil acceso y buen desempeño.

Scott *et al.* [20], partiendo de los estudios fundamentales comentados anteriormente, realizaron experimentos en un reactor de platos perforados a escala piloto. Ese tipo de reactor tuvo la particularidad de ser una columna de absorción de gases y una celda electroquímica al mismo tiempo.

Previo a la construcción de la celda ensayaron diferentes materiales catódicos. Trazaron curvas de polarización utilizando níquel, acero inoxidable, grafito, carbón vítreo, zirconio y Ebonex. Trabajaron a 20 °C utilizando una solución $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de

sulfito de sodio en ácido sulfúrico 3 mol dm^{-3} como electrolito soporte. El electrodo de Ebonex fue seleccionado por presentar la reacción de generación de hidrógeno a un potencial menor que el resto de los materiales. Además los otros cátodos fueron ocluidos por una película de azufre elemental que provocó una disminución en la velocidad de reacción.

Los ánodos fueron láminas rectangulares de Pt/Ti. El tamaño de cada uno fue 15 cm de alto por 5 cm de ancho con un área expuesta de 50 cm^2 . La corriente se alimentó en conexiones monopolares mediante varillas de titanio soldadas. El arreglo entre los electrodos fue el equivalente a nueve celdas en serie, colocados dentro de una columna de absorción construida en vidrio de 10 cm de diámetro interno como se esquematiza en la Figura 1.8.

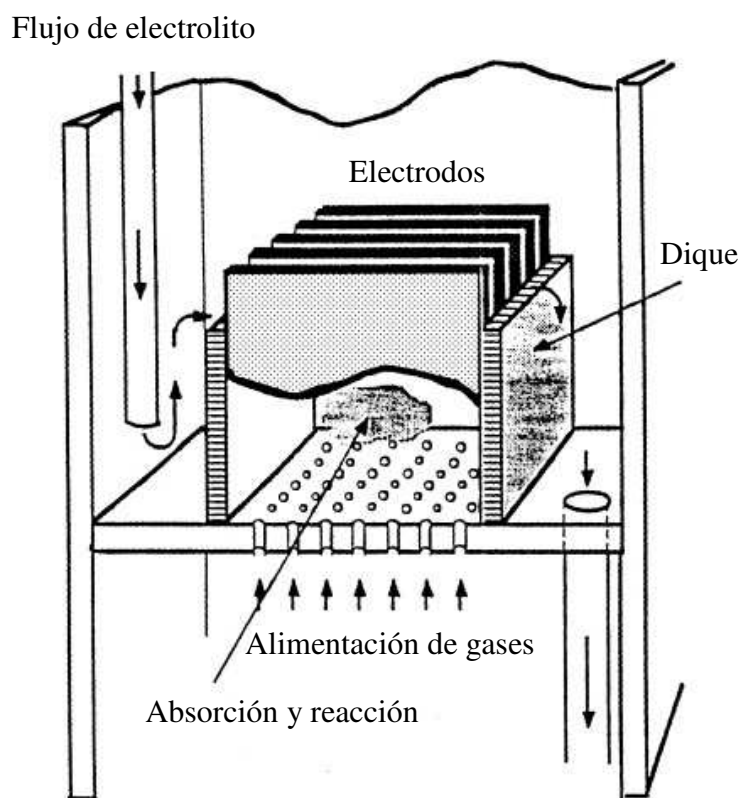


Figura 1.8. Reactor electroquímico de platos perforados.

El reactor operó en contra corriente manteniendo la temperatura en $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La fase líquida fue una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a un caudal de $67 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y la corriente gaseosa una mezcla de SO_2 al 3 %w, diluido en aire, alimentada a $0,92 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. El electrolito, en esas condiciones, fue saturado a un valor de $8,25 \text{ mol m}^{-3}$ en SO_2 antes de comenzar la electrólisis.

Como resultado informaron eficiencias de corriente mayores al 80 %, voltajes de celda de 2,8 y 3,5 V a densidades de corriente de 10 y 20 mA cm⁻², respectivamente. Esos valores correspondieron a consumos energéticos específicos de 1,8-2,4 kW h kg⁻¹.

Este tipo de equipos presentó desventajas en las limitaciones del material catódico a largo plazo y problemas en el espacio interelectrodo debido a la distribución de los gases. Sin embargo los autores destacan que un diseño monopolar permitiría el uso de mallas metálicas las cuales pueden derivar en acercamiento de los electrodos. Además la generación de hidrógeno en el cátodo promovió la remoción del SO₂ disuelto.

Tezcan et al. [21] utilizaron una columna de absorción electroquímica para la oxidación de SO₂ disuelto en ácido sulfúrico. El reactor representado en la Figura 1.9 fue construido en vidrio con 50 cm de alto y 7,5 cm de diámetro. Utilizaron una varilla de titanio de 4 mm de radio ubicada en el centro como cátodo. El ánodo consistió en una malla de metal desplegado de platino de 170 × 50 cm. Ambos electrodos estuvieron separados por una membrana catiónica.

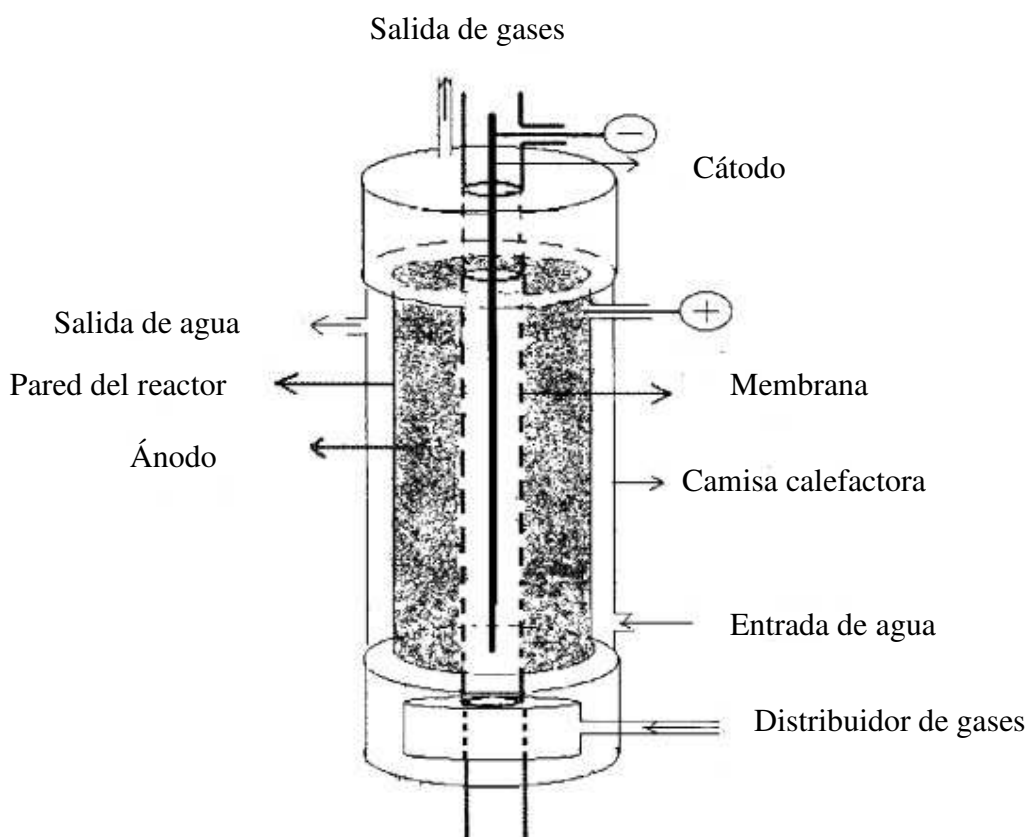


Figura 1.9. Columna de absorción electroquímica.

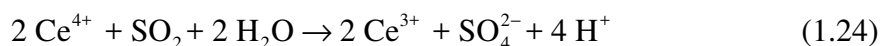
El equipo operó de manera discontinua para el electrolito alimentando una fase gaseosa mediante un distribuidor ubicado en la parte inferior. Las condiciones de operación fueron caudales gaseosos de 0,75, 1,5 y 5 dm³ min⁻¹, concentraciones iniciales de SO₂ en 500, 2500 y 5000 ppm, densidades de corriente de 0,1, 1 y 10 A m⁻² y concentraciones de ácido sulfúrico de 1, 5 y 10 %w. Los mejores resultados se obtuvieron a una densidad de corriente de 1 A m⁻², un caudal gaseoso de 1,5 dm³ min⁻¹ y una concentración de saturación de 5000 ppm de SO₂ en ácido sulfúrico 1 %w. En esas condiciones consiguieron una eficiencia de corriente del 94 %, un consumo energético específico de $2,2 \times 10^{-2}$ kW h m⁻³ y una remoción del 98 % del reactivo.

La desventaja del proceso radica en utilizar metales nobles dificultando económicamente al aumento de escala. Las densidades de corriente son muy pequeñas en comparación con trabajos anteriores los cuales presentan eficiencias similares.

1.II.c.2 Métodos electroquímicos indirectos

Los métodos electroquímicos indirectos transforman a las sustancias contaminantes utilizando compuestos con un alto potencial de oxidación producidos o regenerados en un reactor electroquímico. Se destaca que la reacción de eliminación no ocurre en la superficie de los electrodos, por ello la corriente eléctrica no posee interacción directa. Generalmente es necesaria la separación de los productos previo al vertido del efluente, incorporando un proceso adicional.

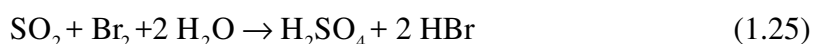
Aurousseau *et al.* [22] utilizaron el sistema Ce³⁺/Ce⁴⁺ en medio ácido para realizar la oxidación de una corriente gaseosa de SO₂ en una torre de absorción de gases. En el esquema de trabajo no se utilizó una celda electroquímica para la regeneración del oxidante, únicamente se estudió la factibilidad de la eliminación de SO₂ y la cinética de la oxidación. El equipo consistió en un recipiente cilíndrico de vidrio de 2 dm³ provisto de una camisa calefactora. La corriente gaseosa ingresó al sistema por medio de un distribuidor de gases ubicado en la parte inferior. La fase líquida consistió en una solución de ácido sulfúrico, Ce³⁺ y Ce⁴⁺ en diferentes concentraciones agitada mecánicamente. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica. En esas condiciones se produjo la oxidación del SO₂ hacia sulfato:



Obteniendo constantes globales de reacción variando la concentración de las especies presentes en el líquido y los caudales de operación. Las eficiencias de remoción estuvieron entre 20 y 85 % dependiendo de las condiciones de operación y obteniendo ácido sulfúrico y ditionito como productos principales.

El proceso utiliza sales de materiales de alto costo. Además hay que tener en cuenta la necesidad de separar las sales de cerio del efluente.

Velzen *et al.* [23] estudiaron el tratamiento de una corriente gaseosa en un proceso basado en el uso de bromo como agente oxidante denominado Ispra Mark 13^a. El Br₂ se sintetizó a partir de ácido bromhídrico en una celda electroquímica de platos, separada por una membrana para evitar la reducción de los productos del anolito. La fase líquida fue una solución 15 %w en H₂SO₄, 15 %w en HBr y < 1 %w en Br₂. A la salida del reactor electroquímico, en un equipo de absorción de gases se produjo la reacción:



En este caso la conversión del bromo fue del 100 %, a una temperatura de trabajo entre los 55-60 °C.

En el reactor electroquímico ocurrió la recuperación del bromo de la reacción anterior según:



El reactor electroquímico se encuentra esquematizado en la Figura 1.10. El cátodo fue un plato curvado de Hastelloy C 276 (55 % Ni, 15-17 % Mo, 14,5-16,5 % Cr, 4-7 % Fe, 3-4,5 % W) y el ánodo una placa plana de DSA (RuO₂/TiO₂). Se trabajó en conexión monopolar dada por alimentadores de corriente de aluminio. El área de trabajo de cada electrodo fue de 500 cm² con un espacio interelectrodo de 5 mm. Aplicaron una densidad de corriente de 2 kA m⁻², un caudal de 260 kg h⁻¹ y una

temperatura entre 45-60 °C. En esas condiciones la eficiencia de corriente anódica fue de 74 %. Además se encontró que la concentración de entrada de bromo en el equipo afecta significativamente la eficiencia de corriente, decayendo de 83 % a 32 % cuando se aumentó de 6,4 a 41,6 mmol dm⁻³.

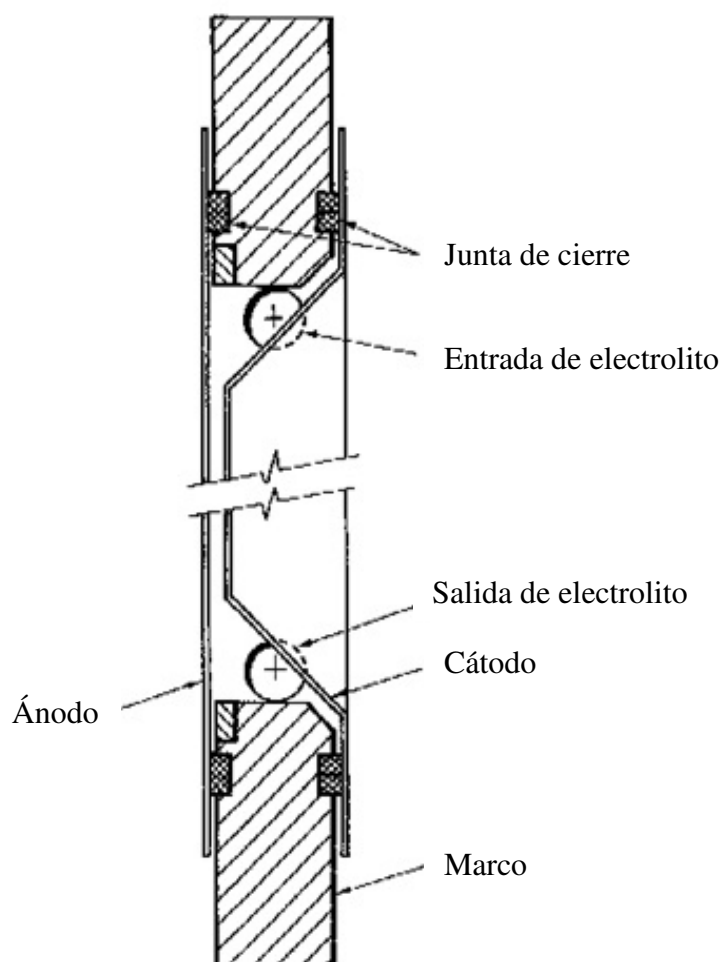


Figura 1.10. Esquema de la celda de platos sin dividir.

A partir de los resultados anteriores se realizaron experimentos de larga duración en un reactor piloto con conexión bipolar. Los electrodos fueron 3 pares de placas planas de 32 cm². Trabajaron durante 1500 horas a un caudal gaseoso de 10-12 m³ h⁻¹ conteniendo 3500 ppm de SO₂, el electrolito fue una solución 14-16 %w H₂SO₄, 14-16 %w HBr con un caudal de operación de 200 dm³ h⁻¹ a una temperatura de 43 °C. Se aplicó una densidad de corriente de 2 kA m⁻² resultando un voltaje de celda de 1,4-1,45 V y una eficiencia del 90 % para la producción de Br₂.

Al utilizar bromo este proceso se vuelve riesgoso para la salud humana, siendo además un elemento muy corrosivo y volátil a temperatura ambiente requiriendo máximas precauciones de seguridad para su implementación.

Chandrasekara *et al.* [24] utilizaron como mediador redox $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ para oxidar los contaminantes de una corriente gaseosa con 100-400 ppm de NO_x y SO_2 . El catión oxidante Ag^{2+} se produjo en el reactor electroquímico representado en la Figura 1.11. El equipo estuvo dividido por una membrana catiónica, Nafion 324, evitando así la reducción del producto de la reacción anódica. Los electrodos empleados fueron una malla de titanio como cátodo y una malla de Pt/Ti como ánodo, con un área geométrica de 112 cm^2 y un espaciado de 5 mm. Como anolito utilizaron 3 dm^3 de una solución de ácido nítrico 6 mol dm^{-3} que contenía $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de Ag^+ y Ag^{2+} . El catolito fue 1 dm^3 de H_2SO_4 con una concentración de 3 mol dm^{-3} en recirculación. El reactor trabajó con una corriente de 10 A y caudal de $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hasta lograr una concentración de salida constante de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ para Ag^{2+} . Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica.

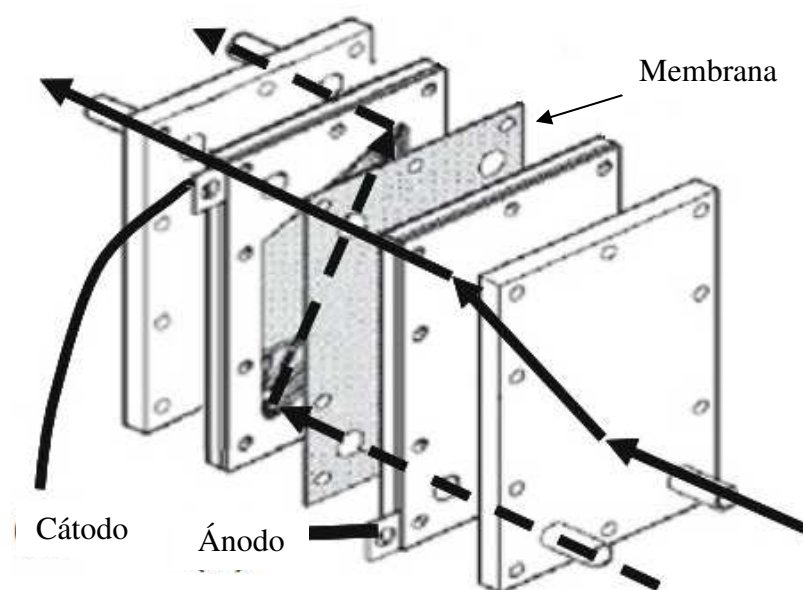
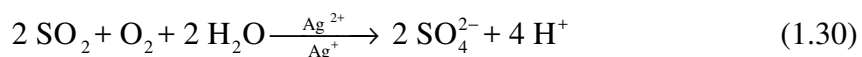
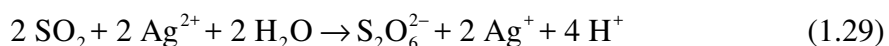
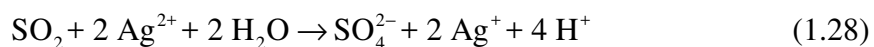


Figura 1.11. Celda tipo filtro prensa dividida para la producción de Ag^{2+} .

La absorción de los gases se llevó a cabo en una columna de vidrio de 1,2 m de alto y 0,05 m de diámetro interno, con una altura de relleno de 0,8 m. Los caudales de

operación estuvieron entre 0,06-0,24 m³ h⁻¹ para la fase líquida y entre 0,3-3 m³ h⁻¹ para la fase gaseosa. Las reacciones presentes en el sistema fueron:



Los autores centraron el trabajo en experimentar con diferentes tipos de rellenos buscando la mayor conversión en las mismas condiciones de operación, obteniendo los mejores resultados empleando anillos Raschig de vidrio de alta superficie. La remoción de SO₂ fue total en todas las condiciones de trabajo pero para NO_x no superó el 80 %.

El método posee la desventaja de utilizar metales preciosos lo cual encarece su implementación, además es necesario separar el ácido sulfúrico producido acoplando otro proceso.

1.III Tratamiento electroquímico de H₂S

El sulfuro de hidrógeno es un contaminante gaseoso corrosivo producido como efluente en industria del petróleo, minera, curtiembre y papelera. Además se encuentra presente en el gas natural, los gases volcánicos y manantiales de aguas termales. También puede existir en aguas pantanosas, lagunas o aguas estancadas, desagües, estanques de harina o de aceite de pescado, barcos pesqueros y alcantarillados. Es altamente tóxico pudiendo ser letal en concentraciones de 800 ppm luego de 5 minutos de exposición [25]. Su combustión genera SO₂, otro gas contaminante involucrado en el desarrollo de esta tesis, productor de la lluvia ácida. El procesamiento de H₂S residual puede efectuarse por métodos químicos, biológico o electroquímicos [26, 27].

Con respecto al método electroquímico las vías de tratamiento propuestas en la literatura, al igual que en el caso de SO₂, pueden dividirse en directas e indirectas.

1.III.a Tratamientos directos

Un trabajo pionero sobre electrólisis directa de sulfuro de hidrógeno fue realizado por Fetzer en 1928 [28]. Se focalizó en identificar los principales productos obtenidos a partir de las electrólisis realizadas con un reactor de cilindro rotatorio. El reactor estuvo separado por un diafragma de porcelana que mediaba entre un cilindro de cobre y un ánodo cilíndrico rotatorio de platino de 51 mm de alto y 20 mm de diámetro. Utilizó como electrolito una solución 4,5 N de Na_2S trabajando a 20 °C. Operó a una densidad de corriente de 58 mA cm^{-2} rotando el electrodo a 500 rpm. Durante los experimentos colectó una alícuota de la solución de trabajo al cabo de 6, 9 y 12 horas para determinar de manera cualitativa y cuantitativa los productos obtenidos. Los análisis resultantes comprobaron la ausencia de sulfato, tiosulfato y ditionito, evidenciando la formación de polisulfuros como producto principal. Por otro lado, la corriente límite fue independiente de las grandes variaciones en los valores de la velocidad de rotación cuando se encontraban polisulfuros en la solución. Este comportamiento estuvo presente en el rango de 220 a 700 rpm. Intentó explicar ese fenómeno alegando que la corriente límite estuvo condicionada a una etapa química que involucra especies con bajos coeficientes de difusión. Esta hipótesis se reforzó al estudiar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción que arrojó un aumento del 75 % incrementando 10 °C. Asimismo, utilizando densidades de corriente mayores se detectó la formación de sulfatos y ditionito.

Este trabajo brinda información cualitativa acerca de la naturaleza del sistema reaccionante, no posee datos de potenciales aplicados dado que en esa época aún no se habían desarrollado las tecnologías que permiten el control potencioestático.

Bohnholtzer *et al.* [29] investigaron la reacción de oxidación de Na_2S sobre platino y negro de platino. Los electrodos fueron alambres con una superficie de $0,428 \text{ cm}^2$. Trabajaron a una temperatura de 30 °C con una solución 2 N en Na_2S . El reactor en forma de “U” estuvo construido en vidrio y cada electrodo fue posicionado en una de las aberturas superiores. El potencial anódico fue censado con un electrodo de referencia de calomel normal. Trabajando con densidades de corriente de aproximadamente 250 mA cm^{-2} el electrodo de platino presentó polisulfuros como único producto. Por otro lado, cuando utilizaron negro de platino se produjo un decaimiento marcado de la velocidad de reacción debido la formación de azufre elemental, causante del bloqueo de la superficie electroactiva.

Allen *et al.* [30] investigaron la reacción de oxidación de sulfuro en la región de Tafel. Seleccionaron al platino, platino platinado, tungsteno, grafito, níquel y oro como materiales electrocatalíticos. Todos los electrodos tuvieron una superficie de 1 cm^2 contando con una geometría plana cuadrada, salvo por el de tungsteno que se construyó a partir de una barra cilíndrica. El reactor consistió en un vaso de vidrio de 250 ml con agitación mecánica y una temperatura controlada de 18°C . El catolito fue una solución 1 N NaOH colocada dentro de un capuchón constituido por papel de filtro. Por otro lado, como anolito se utilizó $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ en $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ como electrolito soporte. La velocidad de rotación del agitador no tuvo influencia en la corriente durante las curvas de polarización. El material promisorio resultó ser el platino platinado por presentar mayores velocidades de reacción en la zona de control por transferencia de carga.

Loucka [31] investigó la adsorción y oxidación del sulfuro de hidrógeno en medio ácido. Un alambre de platino de $0,3 \text{ mm}$ de diámetro con un área de $7,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ fue utilizado como electrodo de trabajo. Empleó una solución diluida de H_2S $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ como electrolito soporte. Experimentos a un potencial de $0,4 \text{ V vs. NHE}$ presentaron una capa de azufre no conductora que provocó un decaimiento temporal de la corriente muy marcado. La superficie electroactiva fue totalmente cubierta a los 30 segundos de experimentación impidiendo el paso de corriente.

Kapusta *et al.* [32] estudiaron la oxidación de sulfuro de hidrógeno en medio alcalino a partir de curvas de polarización. El reactor fue una celda de 3 compartimientos construida en vidrio. El electrolito consistió en una solución $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2S y $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH a 23°C . Los electrodos de trabajo fueron alambres de platino con una superficie de $0,9 \text{ cm}^2$. Durante los experimentos la formación de polisulfuros se vio favorecida a medida que se aumentó la concentración de Na_2S . La formación de azufre elemental ocurrió en soluciones de menor concentración ocasionando la oclusión del ánodo. Medidas de impedancia presentaron bajos valores en la resistencia eléctrica en la presencia de azufre, sugiriendo la formación de una película porosa sobre el electrodo de trabajo.

Behm *et al.* [33] emplearon un electrodo rotatorio de disco y anillo de platino para ampliar el trabajo de los autores anteriores. Utilizaron una solución $0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ en $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ como electrolito soporte. El electrodo de disco se construyó con $2,5 \text{ mm}$ de radio; el anillo tuvo $2,65 \text{ mm}$ de radio interno y 1 mm de

espesor. El barrido de potencial se llevó a cabo a 100 mV s^{-1} . El reactor trabajó con una velocidad de rotación de 3000 rpm y un rango de temperaturas entre 25 y 90 °C, controladas por un baño termostático. En el rango de potencial entre -0,1 V y 0,1 V, vs. SCE, la densidad de corriente se mantuvo constante, dependiendo únicamente de una etapa química catalizada por la presencia de polisulfuros. Por otro lado, a potenciales más anódicos se obtuvo la formación de oxoaniones sulfurados.

Wierse *et al.* [34] estudiaron el desempeño del oro como electrocatalizador para la oxidación de sulfuros. Implementaron alambres de oro policristalino sumergidos en una solución $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2S en NaOH 1 mol dm^{-3} pH 13,8. En el rango de potenciales entre -0,6 y 0,4 V, vs. NHE, se produjo la formación de una película de azufre elemental, responsable de la inhibición del paso de corriente.

Hamilton y Woods [35] estudiaron el comportamiento del sulfuro de hidrógeno en soluciones diluidas sobre un disco rotatorio de oro. El área del electrodo fue de $0,14 \text{ cm}^2$. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 23 °C utilizando como electrolito soluciones de H_2S $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a distintos valores de pH mantenidos mediante buffers. La solución de trabajo fue agitada mediante el burbujeo de nitrógeno a través del reactor. Las curvas de polarización llevadas a cabo a valores de pH superiores a 6,8 evidenciaron tanto en la rama anódica como la catódica la formación de polisulfuros. En el rango de pH entre 6,8 y 9,2 la evolución de la corriente eléctrica fue limitada por la deposición de una película superficial de azufre sobre la superficie del oro. Informaron no haber encontrado un potencial en el cual la superficie del electrodo no se desactive por la presencia del azufre depositado o del oxígeno adsorbido, por lo tanto alegaron que en esas condiciones la reacción no pudo encontrarse totalmente bajo el control por transferencia de materia.

Nygren *et al.* [36] desarrollaron estudios fundamentales con un electrodo de disco rotatorio constituido en carbón vítreo grado V10 provisto por Atomergic Chemicals Inc. Trabajaron con una solución de Na_2S y NaOH como electrolito soporte en diferentes concentraciones, simulando un efluente industrial. El estudio cinético realizado arrojó un método de activación de la superficie anódica. Se llevó a cabo en soluciones de NaOH con una concentración mayor a 1 mol dm^{-3} polarizando el electrodo a 2,5 V, vs. SCE, por un período de tiempo. Con el electrodo activado se agregó Na_2S en diferentes concentraciones para realizar barridos de potencial en sentido catódico. El valor máximo de corriente fue alcanzado en un pico ubicado entre -0,25 y 0,75 V SCE, a partir de estos resultados los autores seleccionaron un valor medio como

potencial de trabajo, es decir 0,25 V SCE. Durante los experimentos la densidad de corriente resultó independiente de la velocidad de rotación del electrodo, concordando con autores anteriores con la hipótesis de una etapa química limitante.

Realizaron experimentos de larga duración con un electrodo cilíndrico rotatorio de carbón vítreo activándolo con la metodología descrita anteriormente. El electrodo trabajó a una velocidad de 900 rpm con un potencial de trabajo de 0,25 V vs. SCE. El electrolito fue una solución 1 mol dm⁻³ de NaHS con 0,71 mol dm⁻³ de NaOH. En esas condiciones obtuvieron una densidad de corriente de 89 mA cm⁻² estable durante 13 horas. Posteriormente el ánodo debió ser reactivado desarrollando 128 mA cm⁻² durante 9 horas adicionales.

Anani *et al.* [37] plantearon el tratamiento de una corriente gaseosa de H₂S dentro de un reactor electroquímico y la alternativa de absorberlo previamente en una solución alcalina para electroizarlo posteriormente. La celda utilizada tuvo dos compartimientos divididos por una membrana catiónica como se representa en la Figura 1.12. Los materiales anódicos ensayados fueron grafito, níquel, aleación porosa de níquel-cromo y titanio. Por otro lado, para la rama catódica se experimentó con níquel y grafito.

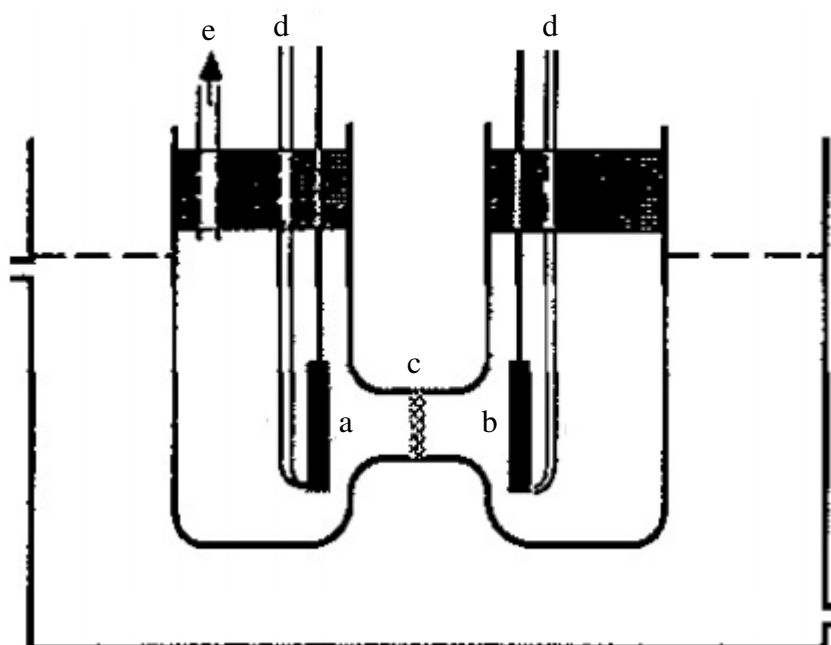
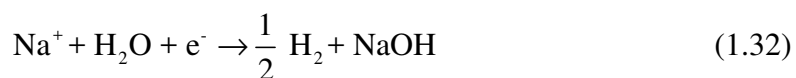
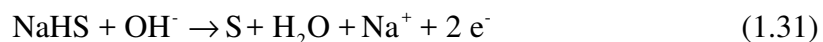


Figura 1.12. Esquema de la celda de laboratorio para tratamiento de H₂S. (a) Cátodo. (b) Ánodo. (c) Membrana. (d) Electrodo de referencia. (e) Salida de H₂.

Estuvieron involucradas las reacciones:



Comprobaron experimentalmente que durante las electrólisis el pH decreció en el anolito, se produjo la migración de Na^+ por la membrana y disminuyó el volumen del catolito.

Trabajaron con corriente eléctrica constante variando la relación de concentraciones $\text{NaOH}:\text{NaHS}$ entre 0:1, 1:1 y 1,5:1. Se evidenció la formación de azufre elemental para la relación 1:1 mientras que para 1,5:1 no se obtuvieron sólidos en suspensión dado que al aumentar el pH se vieron favorecidas las reacciones a polisulfuros. Además destacaron al grafito por poseer un sobrepotencial menor al resto de los materiales durante los experimentos. Los mejores resultados fueron eficiencias de corriente cercanas al 70 % para azufre elemental con la relación $\text{NaOH}:\text{NaHS}$ 1:1.

Los mismos autores en un trabajo posterior [38] explicaron de manera teórica las condiciones óptimas para la oxidación electroquímica del H_2S evitando la pasivación del ánodo. El esquema de trabajo propuesto fue utilizar soluciones alcalinas favoreciendo la formación de polisulfuros y luego saturarlas produciendo la precipitación de azufre elemental. En consecuencia se eliminó el burbujeo directo de H_2S en el compartimiento anódico dado que en esas condiciones se produce un decaimiento del pH. Estas condiciones se sugirieron sin tener en cuenta las curvas de polarización para los distintos materiales ensayados, pudiendo existir mejores condiciones de operación o configuraciones de reactores electroquímicos donde el ánodo no se pasive con la formación de azufre.

Petrov y Srinivasan [39] ensayaron a escala laboratorio un proceso químico-electroquímico para la producción de hidrógeno y azufre. Plantearon la oxidación electroquímica de una solución alcalina de H_2S en un equipo dividido para producir polisulfuros. El reactor electroquímico tipo filtro prensa estuvo separado por una membrana catiónica, con un espacio interelectrodo de 8 mm y una superficie anódica de 5 cm^2 . Para seleccionar el material anódico utilizaron las curvas de polarización representadas en la Figura 1.13. Seleccionaron al $\text{La}_{0,79} \text{Sr}_{0,2} \text{Mn}_1\text{O}_3$ debido a que no

presentó envenenamiento por la formación de azufre elemental. Por otro lado para la confección del cátodo utilizaron una placa de níquel-Raney. El anolito fue una solución 2 mol dm^{-3} de NaOH y 8 mol dm^{-3} en NaHS a una temperatura de 80°C . Trabajaron controlando el potencial anódico a un valor de $0,3 \text{ V}$, vs. Hg/HgO, resultando inicialmente un voltaje de celda de 1 V a una densidad de corriente de 300 mA cm^{-2} .

Además, incorporaron una columna de absorción de gases alimentada por una mezcla gaseosa de H_2S , CO_2 y NO_x . La disolución de los gases provocó una reducción del pH, favoreciendo la formación de azufre elemental a partir de los polisulfuros de la etapa electroquímica.

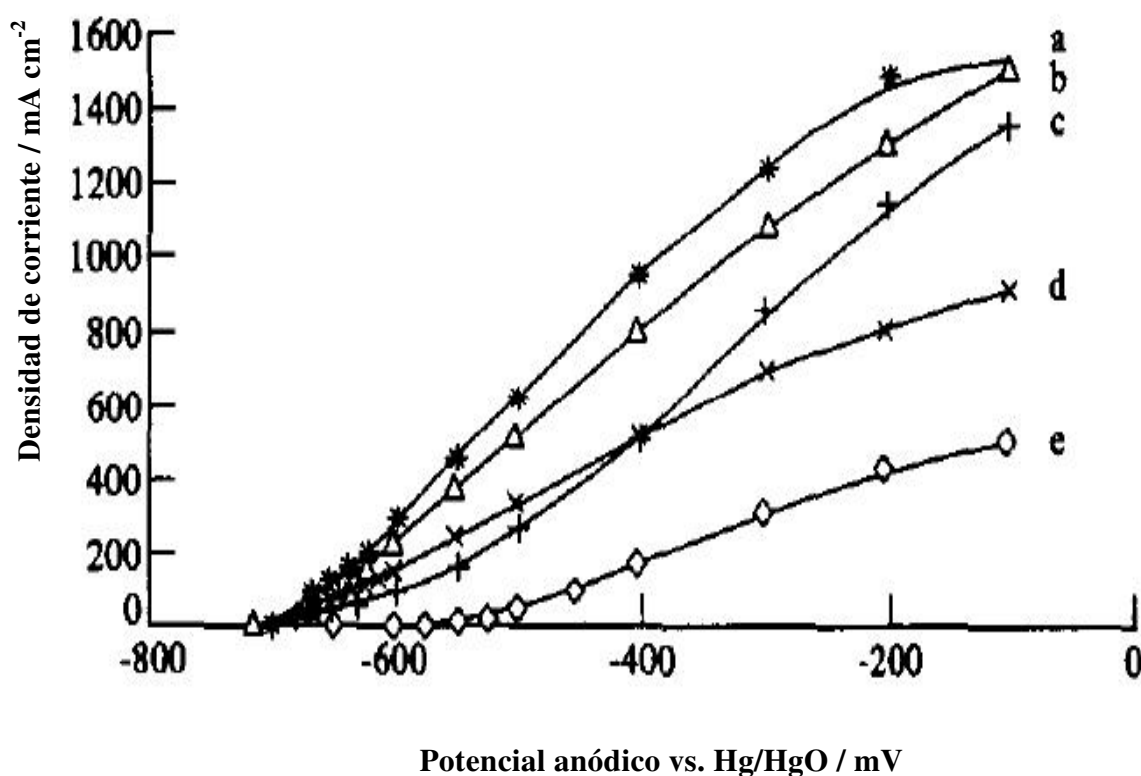


Figura 1.13. Densidad de corriente vs potencial anódico para la oxidación de H_2S sobre diferentes materiales. Electrolito: NaHS 10 mol dm^{-3} en NaOH 3 mol dm^{-3} . $T = 80^\circ\text{C}$. Área: 1 cm^2 . (a) Níquel-Raney. (b) Pt en VulcanXC-72. (c) $\text{La}_{0,79} \text{Sr}_{0,2} \text{MnO}_3$. (d) CoS. (e) Grafito.

Behm y Simonsson [40] lograron oxidar sulfuros con alta eficiencia de corriente en un reactor de placas paralelas como el representado en la Figura 1.14. Experimentaron con ánodos de óxido de iridio-tantalio soportados en titanio en forma de láminas planas de 21 cm^2 , $4,2\text{ cm}^2$ y una malla de metal desplegado de 21 cm^2 . Como material catódico utilizaron una placa de acero inoxidable adaptando su área mediante una junta de goma. Separaron ambos compartimientos con una membrana catiónica ubicada a 6 mm de cada electrodo. Para las electrólisis el anolito tuvo una composición similar al licor blanco implementado en la industria papelera, siendo $0,7\text{ mol dm}^{-3}\text{ Na}_2\text{S}$, $3\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaOH}$ y $0,25\text{ mol dm}^{-3}\text{ Na}_2\text{CO}_3$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$. El catolito consistió en una solución 2 mol dm^{-3} en NaOH para todos los experimentos.

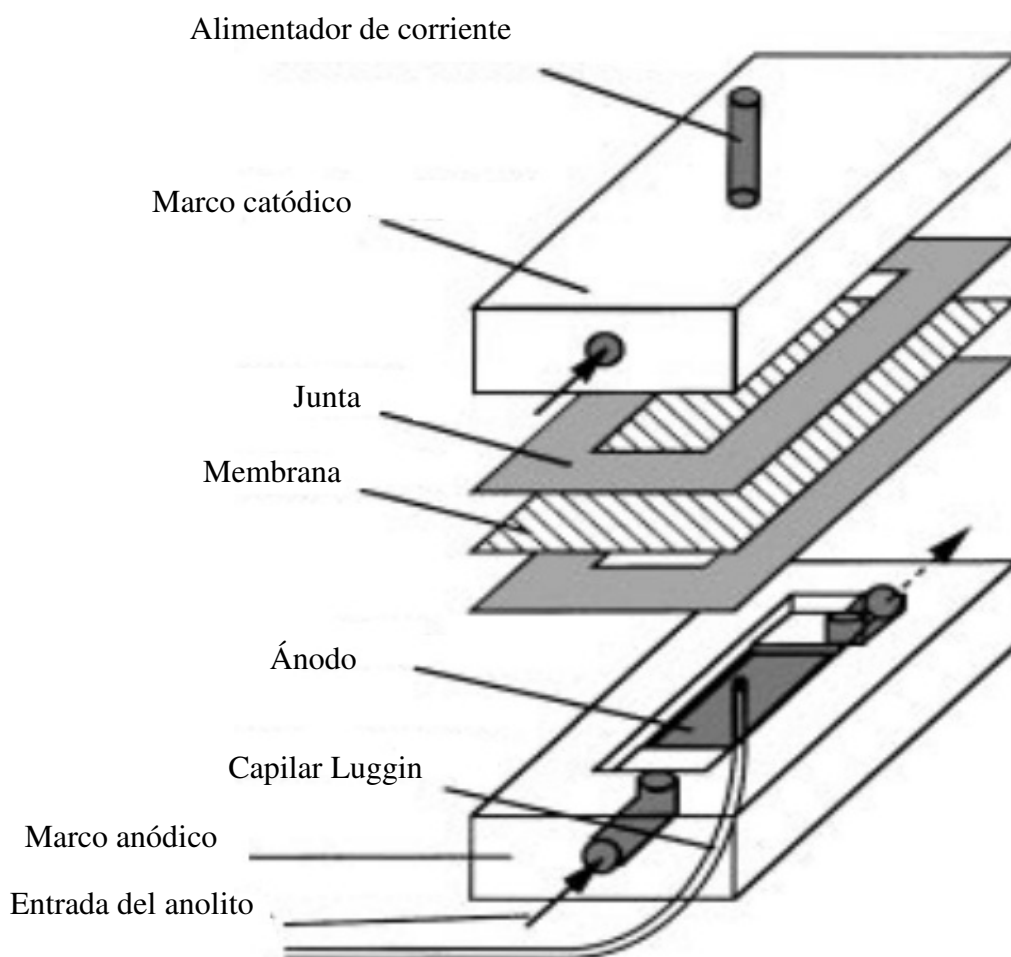


Figura 1.14. Esquema del reactor de flujo para la oxidación de H_2S .

La mayor eficiencia de corriente alcanzada fue 80 % utilizando el ánodo plano de 21 cm^2 , a una densidad de corriente de 3 kA m^{-2} y una velocidad de flujo de $0,159 \text{ m s}^{-1}$. El voltaje de celda promedio en ese caso resultó $3,1 \text{ V}$.

Yi Ping-feng *et al.* [41] incorporaron surfactantes para reducir la caída de la densidad de corriente por el bloqueo en el ánodo. Utilizaron una celda dividida por una membrana catiónica, emplearon grafito como material anódico y una placa de níquel como cátodo. Adicionaron como surfactantes bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB), polyethyleneglycol 400 (PEG) y etilbenceno sulfonato de sodio (SCS). El electrolito consistió en una solución $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2S con un valor de pH de 13,3 y una temperatura de 77°C . Los mejores resultados se obtuvieron con la adición de HTAB a una concentración de $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Los autores intentaron explicar la despasivación del ánodo debido a la adsorción de los surfactantes en la superficie del electrodo. Relacionaron este fenómeno al potencial de carga cero en el electrodo de grafito el cual estuvo cargado negativamente al potencial de circuito abierto, produciendo una capa de HTAB adsorbida que previno la presencia de depósitos superficiales.

Ateya *et al.* [42] trataron una corriente de sulfuros utilizando un reactor en arreglo de “flujo a través” como se muestra en la Figura 1.15. El equipo construido en vidrio se cargó con $0,256 \text{ g}$ de grafito obteniendo una superficie anódica de $4121,6 \text{ cm}^2$. El contraelectrodo consistió en un alambre de platino ubicado en la parte superior. El reactivo fue una solución de Na_2S $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a 25°C en $3,5 \%$ NaCl como electrolito soporte. Estimaron experimentalmente el producto del coeficiente de materia global y la superficie de la matriz porosa $k_m a_e$, suponiendo un modelo de flujo pistón y utilizando ferricianuro-ferrocianuro, resultando $0,104 \text{ s}^{-1}$. El modelado del sistema a un caudal de 8 ml min^{-1} dio un valor de corriente límite de $1,39 \text{ A}$, contrastando con el valor experimental de 250 mA . Explicaron esta diferencia a partir de la pasivación del electrodo por la producción de azufre elemental. Complementariamente caracterizaron el producto mediante XPS, SEM y EDS resultando azufre elemental de alta pureza.

Khudaish *et al.* investigaron el desempeño de ánodos de carbón vítreo impregnados con V_2O_5 para la oxidación de H_2S [43]. Compararon los resultados obtenidos contra un electrodo de carbón vítreo de la misma geometría, un disco de 3 mm de diámetro. El electrolito consistió en una solución $0,123 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2S a pH 10,28 mantenido constante mediante un buffer. Los resultados obtenidos denotaron un aumento en la actividad catalítica para la reacción de oxidación. Además, tuvieron la

ventaja de poseer una reactividad constante aun cuando sobre el electrodo se formó una capa insoluble de azufre elemental.

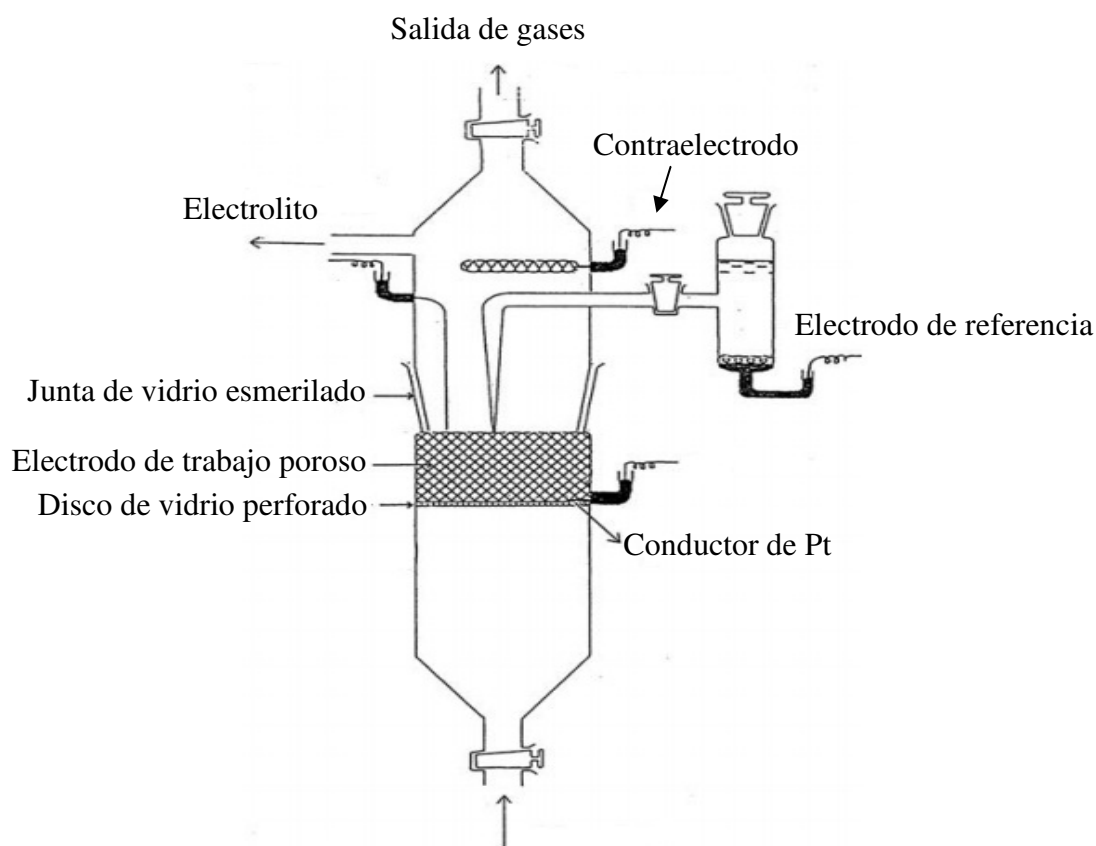


Figura 1.15. Esquema de la celda de flujo a través para el tratamiento de Na_2S .

1.III.b Tratamientos indirectos

Una estrategia explorada fue el empleo de diamante dopado con boro para estudiar la oxidación de H_2S [44]. Ese material de electrodo en ciertas condiciones produce radicales hidroxilo, los mismos reaccionan en el seno de la solución oxidando las sustancias presentes. El reactor fue un recipiente cilíndrico de vidrio de 80 ml agitado mecánicamente. Como ánodo se utilizó una lámina de diamante dopado con boro de 40 mm de alto y 15 mm de ancho. El cátodo fue una placa de grafito con las mismas dimensiones. Los electrodos fueron ubicados de manera perpendicular al fondo del reactor facilitando el escape de los gases formados durante la electrólisis. El electrolito fue una solución $0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$ de NaOH , Na_2S en el rango entre 15-60

mmol dm⁻³ y NaCl 1-5 %w como electrolito soporte. Todos los experimentos se realizaron de manera galvanostática a corrientes entre 100-800 mA en tiempos de 200 a 400 minutos. Los productos obtenidos se analizaron por iodimetría para sulfuros y tetratatos. El contenido de sulfato se determinó por turbidimetría. Se obtuvieron las curvas de la variación temporal de la concentración de H₂S alcanzando en todos los casos valores por debajo de 5 mmol dm⁻³, obteniendo como producto principal sulfatos. Basándose en un proceso de 8 electrones las eficiencias de corriente fueron alrededor del 90 % en soluciones libres de cloruros y mayores en el caso contrario.

Esta alternativa resulta costosa dado que un proceso de 8 electrones consume más corriente que uno de 2 electrones en el cual se produce azufre elemental o polisulfuros. Además no se informan valores de voltaje de celda aplicado, el cual para los procesos que involucran electrodos de diamante dopado con boro suele ser elevado, obteniendo un consumo energético específico alto.

Kalina y Maas [45, 46] realizaron el tratamiento de una corriente gaseosa de H₂S utilizando yodo en un sistema gas-líquido. El agente oxidante fue producido en una celda electroquímica operada en pH ácido y alcalino. En el proceso a pH ácido el yodo en la forma I₃⁻ es capaz de oxidar el H₂S solamente hacia azufre elemental. El par redox yoduro/triyoduro en esas condiciones posee estabilidad, alta solubilidad y comportamiento electroquímico bien documentado. En el sistema electroquímico ocurrió la generación de H₂ y I₃⁻ según:



Por otro lado, en el sistema gas-líquido:



La celda electroquímica fue un modelo comercial multipropósito desarrollada por la Swedish Nacional Development Corporation del tipo placas paralelas. El equipo tuvo un espacio interelectrodo de 13 mm y una superficie electroactiva de 100 cm². Se utilizaron como referencia electrodos de Ag/AgCl para monitorear el potencial dentro

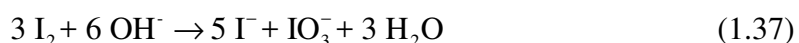
de la celda. Como material catódico utilizaron platino platinado sobre titanio y grafito como ánodo. El reactor se dividió mediante una membrana Raipore R1010 de 0,05 mm de espesor. El electrolito en el compartimiento catódico fue HCl 3 mol dm⁻³ y una solución de I₂ 1,5 mol dm⁻³ en HI 5,5 mol dm⁻³ como anolito. Utilizando una densidad de corriente de 500 mA cm⁻² el potencial anódico fue de 0,71 V SCE con una eficiencia de corriente para I₃⁻ cercana al 100 %, determinada a partir de titulación con tiosulfato.

En un recipiente cilíndrico de vidrio de 5 cm de diámetro y 30 cm de altura se llevó a cabo la reacción de oxidación de H₂S. La solución de triyoduro fue la fase continua y una corriente gaseosa con 25 %vol H₂S y 75 %vol N₂ se inyectó en la parte inferior mediante un tubo de vidrio perforado. Se operó con relaciones de I₂/H₂S entre 25 y 5 obteniendo conversiones cercanas a la unidad en todo el rango. Al final del proceso, el azufre obtenido debió ser purificado debido a que se encontraba contaminado con el electrolito, para ello fue disuelto en tolueno a 95-105 °C y recrystalizado. El azufre comercial debe poseer una pureza del 99,95 % y ningún contaminante puede superar individualmente las 100 ppm.

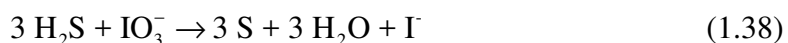
En contraparte, a pH alcalino, utilizaron los mismos equipos pero cambiando el material anódico por carbón vítreo reticulado y el separador del reactor por una membrana Raipore R1035. En este caso las reacciones presentes en el sistema electroquímico fueron:



Luego a un pH > 13 se produce yodato por la desproporción del I₂ acorde con:



En la fase gas-líquido el H₂S es eliminado siguiendo la reacción:

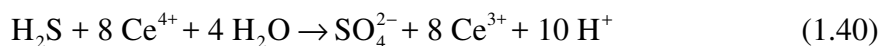


Como la relación $\text{H}_2\text{S}/\text{IO}_3^-$ es 3:1 el sistema en pH alcalino posee la ventaja de utilizar soluciones más diluidas en medio acuoso. El electrolito en el compartimiento anódico fue una solución de IO_3^- $0,275 \text{ mol dm}^{-3}$, Γ $1,525 \text{ mol dm}^{-3}$ y OH^- $1,6 \text{ mol dm}^{-3}$ con una relación Na^+/K^+ de 1 para facilitar la solubilidad de las especies. El catolito estuvo compuesto por KOH 3 mol dm^{-3} y NaOH 3 mol dm^{-3} . La densidad de corriente se fijó en 500 mA cm^{-2} obteniendo un voltaje de celda de $4,9 \text{ V}$ atribuibles $1,4 \text{ V}$ a la reacción anódica, $1,8 \text{ V}$ a la reacción catódica y $1,7 \text{ V}$ a la caída óhmica del espacio interelectrodo. En esas condiciones la eficiencia de corriente fue cercana al 100 %. La fase gas se alimentó al reactor cilíndrico igual que en el caso anterior. La solución proveniente del anolito del reactor electroquímico estuvo compuesta por OH^- $1,6 \text{ mol dm}^{-3}$, Γ $1,65 \text{ mol dm}^{-3}$ y IO_3^- $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$. Se utilizó una relación estequiométrica entre los caudales de $\text{H}_2\text{S}/\text{IO}_3^-$ obteniendo conversiones cercanas al 100 %. El producto obtenido debió ser purificado de la misma manera mencionada anteriormente. Además estudiaron la estabilidad del azufre producido en medio alcalino dado que el mismo se descompone formando sulfuros y sulfatos. A una temperatura entre $40\text{-}50^\circ\text{C}$ y pH 14 encontraron que a los 3 días se perdía un 1,7 %w, a los 6 días un 6,5 %w y a los 9 días un 6,8 %w del azufre obtenido.

Chandrasekara *et al.* [47] generaron electroquímicamente Ce^{4+} para oxidar una corriente gaseosa de H_2S . El proceso se constituyó principalmente con un reactor electroquímico de placas paralelas y una columna de absorción. La celda estuvo formada por 2 compartimientos separados por una membrana catiónica, un cátodo de titanio y un ánodo de platino soportado en titanio, ambos con 224 cm^2 . El espacio interelectrodo fue de 5 mm, dado por dos juntas de Vitón. El anolito estuvo compuesto por 2 dm^3 de una solución de nitrato de Ce^{3+} en ácido nítrico 3 mol dm^{-3} y el catolito 1 dm^3 de ácido sulfúrico 2 mol dm^{-3} . Operaron la parte electroquímica con un caudal de $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ y una corriente de 10 A a temperatura ambiente. En esas condiciones ocurrió la oxidación del Ce^{3+} y la generación de H_2 :



La columna de absorción fue un cilindro de 10 cm de diámetro y 160 cm de alto relleno con esferas huecas. La corriente gaseosa conteniendo 2 %vol H₂S se alimentó en la parte inferior poniéndose en contacto en contra corriente con la solución del anolito. En esta etapa se produjo la oxidación del H₂S según:



Los autores estudiaron los efectos producidos en la variación de las concentraciones y caudales de alimentación de la columna de absorción sobre la remoción del H₂S. Llegaron a remociones cercanas al 98 % con concentraciones de Ce⁴⁺ de 0,08 mol dm⁻³ para 30 dm³ min⁻¹ de H₂S a 10 ppm.

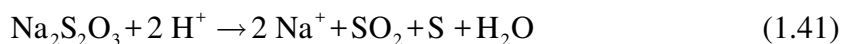
Este proceso presenta la desventaja de obtener sulfatos como productos finales los cuales no poseen valor de mercado, además la utilización de Ce y metales como titanio y platino encarece el proceso.

1.IV Generación de azufre coloidal

Dado que en la mayoría de los métodos electroquímicos recopilados en la discusión de este capítulo se obtiene frecuentemente azufre elemental como un producto de la oxidación del H₂S y puede también generarse por reducción de SO₂, se considera importante el desarrollo del estado del arte para la síntesis del mismo. Pueden obtenerse partículas coloidales y nano partículas de azufre con las metodologías citadas a continuación:

Choudary y Jamil [48] obtuvieron micro partículas de azufre mediante la trituration en un molino coloidal de una mezcla de 92 g de azufre, 4,94 g de sulfonatos de naftaleno, 0,06 g de lauril sulfato de sodio, 40 ml de agua y 3 gr de acetato de polivinilo. Se trituro la mezcla por 20 horas resultando una pasta coloidal. Luego mediante un contador Coulter, un dispositivo utilizado para contar y medir el tamaño de partículas en solución, pudieron determinar tamaños de 1-2,5 μm en un 70 % y de 3-4 μm para el resto. La capacidad de permanecer en suspensión según los autores fue de un 95 %, siendo 80 % lo requerido para cumplir con los *standards* en el uso en agricultura.

Otra alternativa es la desproporción de tiosulfato de sodio, la cual se lleva a cabo en soluciones ácidas mediante la siguiente reacción:



La Mer *et al.* [49, 50] estudiaron la obtención de azufre por esta vía en soluciones diluidas. Trabajaron a temperatura ambiente con concentraciones entre 0,001-0,003 mol dm⁻³ para tiosulfato y 0,001-0,006 mol dm⁻³ para H⁺ utilizando ácido sulfúrico. La desproporción procedió de manera autocatalítica, con una velocidad de reacción dependiente del pH. Los resultados destacan que para un pH cercano a 3 alrededor del 80 % de la selectividad del sistema se orientó hacia azufre y sulfito, siendo lo restante la producción de politionatos. El tamaño de partícula se determinó utilizando técnicas espectroscópicas, mediante una relación lineal empírica del coeficiente de área de scattering con el radio de las partículas. Obtuvieron dimensiones en el rango de 0,07-0,30 μm. El incremento temporal en el número de partículas en suspensión se debió a la competencia entre la nucleación y difusión del azufre. Así también la disminución de su cantidad se favoreció por el envejecimiento de la solución, provocando la coagulación o aglomeración entre ellas.

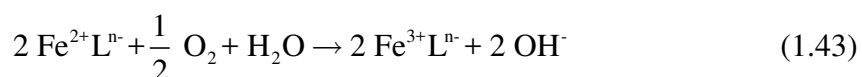
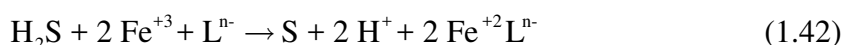
Posteriormente, Chaudhuri y Paria [51] utilizando el método mencionado anteriormente, estudiaron variantes como la implementación de ácidos orgánicos, ácido oxálico en este caso, siendo capaces de obtener menores tamaños de partícula. Trabajaron con una concentración constante de 5 mmol dm⁻³ para tiosulfato y adicionaron los diferentes ácidos en relaciones [H⁺]/[Na₂S₂O₃] desde 1 hasta 7. Para todos los experimentos el tiempo de reacción fue de 40 minutos a temperatura ambiente. Los tamaños de partículas se midieron con la misma técnica espectroscópica de los autores anteriores. El aumento del tamaño de partícula resultó sensible a la concentración de ácidos inorgánicos y se mantuvo invariable con el agregado de ácido oxálico. Para la solución de tiosulfato de 10 mmol dm⁻³ el orden de incremento del tamaño de partícula fue: C₂H₂O₄ < HNO₃ < H₂SO₄ < HCl, exactamente el mismo de las constantes de ionización de dichos ácidos.

También investigaron el efecto producido en el tamaño de partícula al adicionar surfactantes en el sistema reaccionante. Los aditivos seleccionados fueron Triton X-100 (TX-100), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), sulfonato de alquilbenceno lineal (SDBS) y dodecilsulfato sódico (SDS). Utilizaron concentraciones 3 veces por debajo de la concentración micelar crítica de cada uno. El surfactante aniónico SDBS

fue el más efectivo para obtener tamaños de partículas uniformes, tanto en presencia de ácidos orgánicos e inorgánicos. Los menores tamaños de partícula se alcanzaron en presencia de CTAB y ácidos orgánicos, obteniendo partículas de 30 nm. Las características de los sólidos fueron evaluadas por TEM y SEM resultando en su mayoría partículas esféricas uniformes. Además estudios de XDR corroboraron estos resultados obteniendo señales de difracción en la zona de α -azufre.

Estos métodos utilizan soluciones muy diluidas y presentan mucha sensibilidad en la variación de los tamaños de partículas con respecto a la concentración de ácidos inorgánicos.

Una vía alternativa es la oxidación de H_2S usando un complejo de Fe como intermediario redox. Deshpande *et al.* [52], en un estudio pionero, lograron la síntesis de nano partículas a partir del contacto de H_2S gaseoso con una microemulsión de quelantes biodegradables y Fe^{3+} . Este método les permitió controlar la morfología de las partículas. Las reacciones del sistema fueron:



Donde “L” representa al secuestrante orgánico. Los autores realizaron pruebas con diferentes agentes quelantes obteniendo los mejores resultados al utilizar ácido málico. A partir de ahí prepararon una solución de secuestrantes de hierro disolviendo cloruro férrico y ácido málico en agua desionizada. Trabajaron con concentraciones entre 500–20.000 ppm de $FeCl_3$ -ácido málico a pH 7-7,5, ajustado mediante una solución de hidróxido de sodio. El reactor respondió al modelo de mezcla perfecta, con una fase orgánica en micro emulsión de 52 %w en ciclohexano, 22 %w en Triton X-100 como surfactante y 11 %w de n-hexanol como co-surfactante. La solución de $FeCl_3$ -ácido málico fue agregada por goteo para lograr un sistema ópticamente claro y estable. Una corriente pura de H_2S se alimentó mediante el burbujeo por un difusor durante 35-45 minutos produciendo nano partículas de S elemental. El sólido se separó mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos, lavado con agua destilada y metanol para ser posteriormente secado al vacío a 60 °C durante 4 horas. Se caracterizaron las

partículas obtenidas mediante TEM, determinando tamaños entre 5-15 nm, XDR identificando α -azufre y EDS indicando azufre de alta pureza.

Además compararon la actividad antimicrobiana con la del azufre coloidal, utilizando bacterias y hongos en medios de cultivo acordes para lograr su desarrollo. En ambos casos se obtuvieron mejores resultados utilizando nano partículas.

La complejidad del proceso reside en el uso de H_2S , el cual no se disuelve ni reacciona en su totalidad generando una corriente peligrosa de incondensables. Además el uso de las sustancias orgánicas para lograr la emulsión quita el concepto de proceso verde, planteado por el uso de quelantes de hierro biodegradables. El uso de oxígeno como reactivo para regenerar el intermediario redox también agrega complejidad al proceso, dado que posee baja solubilidad.

Xie *et al.* [53] realizaron un tratamiento ultrasónico de una suspensión de azufre-cisteína para obtener nano partículas. El método consistió en formar una suspensión de azufre sublimado en una solución de etanol con la aplicación de ultrasonido durante 30 minutos. Seguidamente se filtró y agregó cisteína durante un nuevo tratamiento ultrasónico formando una solución turbia. La microestructura y la morfología de las nano partículas se caracterizó mediante TEM, obteniendo tamaños entre 50-100 nm y geometría dendrítica; la cual presentó mayor reactividad en comparación con las partículas esféricas dada su gran área específica. La estabilidad de las partículas formadas se debió a mecanismos electrostáticos y por la formación de ligandos cisteína-nano S^0 .

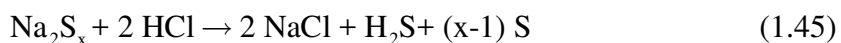
El método tiene la ventaja de ser simple pero contrariamente con los mencionados anteriormente no posee etapas de síntesis química, es un tratamiento físico para reducir el tamaño de partículas presentes obteniendo formas muy reactivas y estables.

Guo *et al.* [54] obtuvieron micro emulsiones a partir de polisulfuros en medio ácido. Se produjo la reacción entre sulfuro de sodio y azufre elemental a temperatura ambiente según:



Para llevar a cabo esta reacción se trituro en un mortero 12,8 g de azufre elemental para formar partículas de alrededor de 5 μm . Se colocó en un matraz de 100 ml y se adicionó

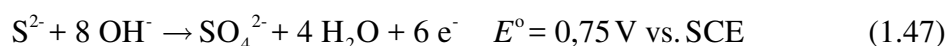
una solución 2 mol dm⁻³ de Na₂S. La reacción ocurrió a temperatura ambiente durante 30 minutos con agitación. El color cambió lentamente de naranja a amarillo a medida que se formaban los polisulfuros. El azufre se recuperó mediante la reacción entre polisulfuros y ácido clorhídrico:



El sólido se lavó repetidamente con acetona y agua destilada y se secó en vacío. Las partículas obtenidas se caracterizaron mediante DLS y TEM obteniendo un diámetro promedio de 20 nm. Análisis de XDR e IR encuentran partículas de forma esférica compuestas únicamente por azufre.

Es un método complejo que parte de azufre elemental, al igual que el descrito anteriormente, pero utiliza etapas químicas para obtener nuevamente azufre. Tiene la ventaja de obtener tamaños de partículas menores y morfologías esféricas uniformes.

Una alternativa electroquímica presente en la bibliografía es la oxidación de sulfuros en medio neutro. Shamsipur *et al.* [55] partieron de la reducción de tiosulfato de sodio obteniendo sulfuros, posteriormente oxidados hasta azufre elemental. El reactor electroquímico utilizado para este propósito utilizó un ánodo plano de oro de 2 cm² y un alambre de platino de 1 cm² como cátodo. Como electrolito emplearon soluciones de tiosulfato de sodio disueltas en agua desionizada en concentraciones 0,01, 0,1 y 0,5 mol dm⁻³. El reservorio fue un vaso de vidrio de 300 ml agitado mecánicamente. Las electrólisis fueron llevadas a cabo durante 60 minutos con un voltaje de celda de 3 V a temperatura ambiente. Dependiendo del pH el sulfuro puede reaccionar según:



Demostrando que la oxidación a SO₄²⁻ en medio alcalino posee una dependencia con el pH. Sin embargo en medio fuertemente ácido el ión tiosulfato reacciona con los protones formando sulfito y azufre coloidal. Por ese motivo utilizaron un medio neutro o levemente ácido para que el ion tiosulfato se reduzca a sulfuro en el cátodo y luego

estos sulfuros se oxidan a azufre elemental en el ánodo. Las partículas obtenidas se separaron del electrolito mediante centrifugación, se lavaron con agua desionizada y secaron a 60-70 °C durante 3 horas. La caracterización del tamaño de partícula se realizó por SEM como se observa en la Figura 1.16, obteniendo un rango de 35-65 nm. Estudios con XDR informaron geometría esférica y alta pureza.

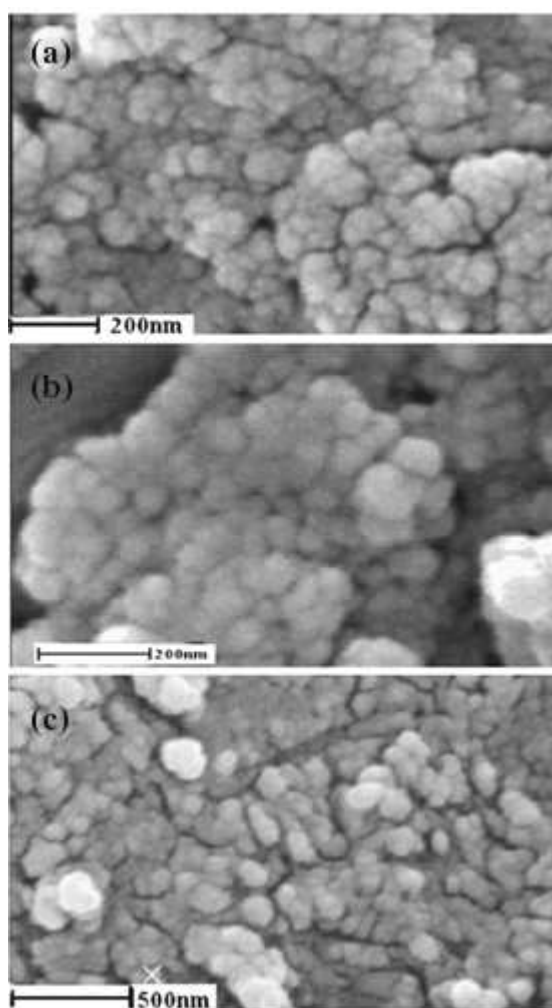


Figura 1.16. Imágenes SEM de nano partículas obtenidas por electrólisis de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. (a) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. (b) $0,1. \text{ mol dm}^{-3}$. (c) $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Estos estudios de laboratorio brindan información fundamental para la síntesis por vía electroquímica de azufre elemental, escasa en la bibliografía. Posee limitaciones las cuales significan futuras líneas de investigación que podrían generar nuevos reactores.

Por otro lado, en el mismo trabajo se propone la utilización del método solvente-no solvente. Se entiende por no solvente aquel disolvente que es miscible con el disolvente del soluto y en el cual el soluto es insoluble. A medida que se adiciona el no solvente se provoca la insolubilización del soluto, el cual, a su vez, va precipitando en forma de pequeñas partículas en suspensión.

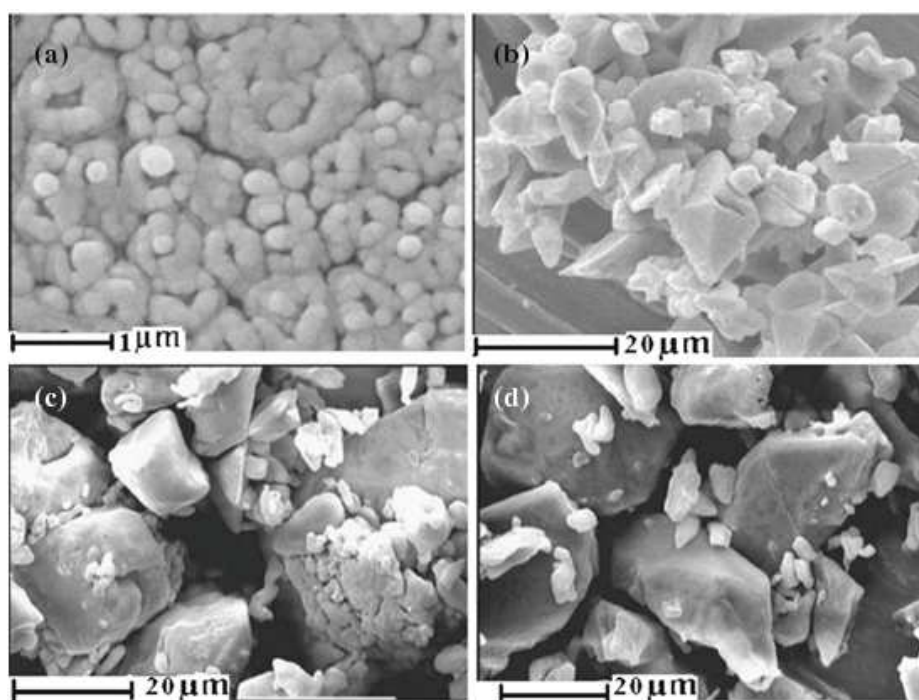


Figura 1.17. Imágenes SEM de partículas de azufre obtenidas por el método solvente-no solvente. Sistema agua-etanol. Caudal: (a) 100 ml min^{-1} . (b) $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Sistema CS_2 -acetona. Caudal (c) 100 ml min^{-1} . (d) $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Los autores disolvieron azufre en dos solventes orgánicos: sulfuro de carbono y etanol a 70°C , posteriormente removieron las partículas no disueltas por filtración. El proceso de precipitación se llevó a cabo a temperatura ambiente para el sistema CS_2 /acetona, mientras que para el sistema etanol/agua se utilizaron 10°C para favorecer la precipitación del azufre. Se agregaron 50 ml de la fase no-solvente por goteo a $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ y 100 ml min^{-1} en un recipiente agitado a 100 rpm. Luego de producirse la precipitación, las partículas se separaron de los solventes utilizando una jeringa y el remanente centrifugado a 2000 rpm durante 3 minutos. Se lavaron con agua desionizada y secaron a $60\text{-}70^\circ\text{C}$ por 3 horas. La Figura 1.17 muestra la caracterización por SEM obteniendo tamaños entre $0,25\text{--}11 \mu\text{m}$ para el sistema agua/etanol y $15\text{--}22 \mu\text{m}$ para el

sistema CS₂/acetona los cuales dependieron de la velocidad de adición para el mezclado de las fases, siendo los menores para los caudales más elevados.

El método utiliza sustancias inflamables, parte de azufre para volver a obtenerlo en menor tamaño, el cual puede conseguirse mediante trituration física del mismo como fue mencionado anteriormente.

1.V Usos del azufre

El azufre con tamaños de partículas del orden nano, micro o superior, es muy utilizado en aplicaciones industriales como la producción de ácido sulfúrico, fertilizantes nitrogenados, fertilizantes fosfatados, plásticos, esmaltes, agente microbiológico, pólvora, refinado de petróleo, otros procesos petroquímicos, lixiviación de minerales, industria de la pulpa y el papel; y en diferentes industrias agroquímicas [56].

Las nano partículas poseen propiedades significativamente diferentes a las correspondientes a tamaños superiores del mismo material. Por ello los materiales nano estructurados han encontrado una importancia estratégica en varios campos de la ciencia moderna dadas sus propiedades únicas.

En el caso de las nano partículas de azufre elemental pueden destacarse líneas de investigación para su implementación en baterías de ión litio de estado sólido de alta capacidad. La cupla redox litio/azufre podría ser un candidato prometedor para la construcción de baterías porque presentan mejoras en los ciclos de carga-descarga, pero el agregado excesivo de azufre aumenta la resistividad reduciendo la eficiencia [57, 58].

Otros autores focalizan en la formación de estructuras de carbono conteniendo azufre [59], sintetizadas desde metano utilizando un catalizador de hierro-carbonilo. Encontrando que la distribución de tamaños de partícula era menor en presencia de azufre y detectaron una tendencia de reducción de las mismas al aumentar su concentración. Ese descubrimiento se justificó a partir de la reactividad preferencial con los ingredientes más finos del carbón sintetizado. Muy probablemente estos fueron partículas de grafito cristalino o nano tubos de carbono.

También se utiliza para la modificación de nano tubos de carbón [60]. Se ha demostrado que una pequeña concentración de azufre es necesaria para promover la formación de heptágonos de carbón durante el crecimiento de los nanos tubos y activar

la apariencia ramificada con morfología de conos apilados. Esas estructuras fueron caracterizadas utilizando microscopía electrónica de alta resolución observando la presencia de azufre en los puntos de ramificación entre nanotubos rectos. Esos descubrimientos fueron explicados mediante mecánica molecular y otras simulaciones basadas en la teoría de densidad funcional.

Por otro lado, en el campo de la agricultura, el azufre es utilizado como fungicida [61, 62], es uno de los pesticidas más antiguos para combatir enfermedades provocadas por hongos, siendo empleado por los griegos en el año 1000 antes de Cristo.

Compitiendo con otros productos fungicidas, presenta menor precio de mercado pero debe implementarse en períodos más cortos de tiempo lo que eleva su costo de aplicación. Las dosis dependen de los cultivos y sus patógenos, por ejemplo para el cultivo de la manzana en Ohio se proponen 16,9 kg de azufre por hectárea en productos que lo contienen en forma de suspensiones, con tamaños de partícula alrededor de 1 μm cada 14 días.

Estudios en *Aspergillus niger*, como patógeno facultativo, demostraron que la utilización de nano partículas de azufre es más eficaz que el uso del azufre comercial, dado que este último no impide la formación de esporas, pudiéndose reducir las dosis a aplicar. Eso fue demostrado por Choudhury *et al.* [62] en un trabajo donde utilizaron tamaños de partícula promedio entre 50-80 nm de forma esférica.

Como fertilizante [63] el azufre cumple el rol de micro nutriente, es decir que se lo requiere en pequeñas cantidades; pero aun así existen regiones que presentan deficiencias del mismo en los suelos, aplicándolo en el suelo o por vía foliar. En su forma elemental es un fertilizante ideal de baja velocidad de liberación de azufre. Además, en ese estado las plantas no pueden asimilarlo, microorganismos del suelo que conviven en simbiosis con los cultivos lo oxidan a la forma sulfatos-S permitiendo que las plantas lo incorporen a su metabolismo. El grado de oxidación de este nutriente se ve regulado por las condiciones del medio y principalmente por su tamaño de partículas al ser aplicado. Partículas de 1-2 μm en estado de lodo se oxidan de manera instantánea pero son difíciles de manejar presentando peligrosidad inflamable y explosiva. También son riesgosas en la salud humana afectando los ojos y las vías respiratorias.

En su implementación las partículas extremadamente finas de azufre no ingresan directamente por las hojas si no que probablemente son lavadas hacia el suelo donde son procesadas por la fauna microbiana. Existen en el mercado emulsiones de azufre en forma de lodo al 80 % de forma coloidal, con tamaños de partículas entre 1-2 μm , para

aplicaciones foliares como fertilizantes y fungicidas, por ejemplo THAT Flowable Sulfur de la empresa Stoller [64].

La deficiencia de azufre ha sido informada en un número creciente de cultivos y pasturas alrededor del mundo, cambios en las prácticas agrícolas o modificaciones en el medio ambiente han sido los principales precursores de esta deficiencia. Varias causas pueden identificarse: (I) reemplazos en la fertilización de las plantaciones dejando de lado el uso de azufre, (II) por la agricultura intensiva que utiliza cultivos muy demandantes de nutrientes resultando gran remoción de los mismos de los suelos, (III) el empleo de los residuos de la actividad agrícola en alimentos o combustibles, (IV) el uso minoritario de azufre como pesticida o fungicida por la existencia en el mercado de productos orgánicos más eficientes.

La cantidad aplicada por hectárea varía según el cultivo y el nivel de deficiencia presente en el suelo, además el tamaño de partícula y la facilidad del medio para oxidarlas pueden ser tomados en cuenta para una mejor estimación.

En el campo de la medicina presenta propiedades terapéuticas para varios desórdenes dermatológicos [65]. Es un agente queratolítico, es decir ayuda a eliminar células muertas de la piel, reacciona formando H_2S cuando entra en interacción directa con los queratinocitos, células que componen el 90 % de la epidermis. A menor tamaño de partícula, mayor es el grado de interacción y mayor la eficacia terapéutica.

Alrededor del 1 % del azufre aplicado por vía cutánea es sistemáticamente absorbido, los efectos adversos de su aplicación son poco comunes y limitados a la piel. Se lo ha utilizado para tratar enfermedades dermatológicas muy comunes como el acné, dermatitis seborreica, sarna, etc.

En los formulados de los productos comerciales se utiliza el azufre sublimado comercial y en menor medida en estado coloidal en tamaños de partículas en el rango de 1 a 100 nm y en porcentajes que van desde el 2 al 8 %w. Esto se debe a que, si bien el azufre coloidal es más reactivo por su mayor área específica, no posee un *status* oficial en la U.S. Pharmacopeial Convention que lo habilite en la formulación de medicamentos.

1.VI Referencias

- [1] G. Kreysa, J.M. Bisang, W. Kochanek, G. Linzbach, Fundamental studies on a new concept of flue gas desulphurization, *Journal of Applied Electrochemistry* 15 (1985) 639.
- [2] J.A. Castro-González, C.R. Rivas-Penney, A. Durán-Moreno, C. Durán de Bazúa, Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: Estado del arte, *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)* 16 (2001) 89.
- [3] R.K. Srivastava, W. Jozewicz, Flue gas desulfurization: The state of the art, *Journal of the Air & Waste Management Association* 51 (2001) 1676.
- [4] A. Lancia, D. Musmarra, F. Pepe, G. Volpicelli, SO₂ absorption in a bubbling reactor using limestone suspensions, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 4523.
- [5] T. Shimizu, Y. Tachiyama, D. Fujita, K. Kumazawa, O. Wakayama, K. Ishizu, S. Kobayashi, S. Shikada, M. Inagaki, Effect of sulfur dioxide removal by limestone on nitrogen oxide (NO_x) and nitrous oxide emissions from a circulating fluidized bed combustor, *Energy & Fuels* 6 (1992) 753.
- [6] J.F. Sanders, T.C. Keener, J. Wang, Heated fly ash/hydrated lime slurries for SO₂ removal in spray dryer absorbers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 302.
- [7] H.-J. Bart, P. Ning, P. Sun, W. Song, Chemisorptive catalytic oxidation process for SO₂ from smelting waste gases by Fe(II), *Separations Technology* 6 (1996) 253.
- [8] T.F. Doumani, R.F. Deery, W.E. Bradley, Recovery of sulfur from sulfur dioxide in waste gases, *Industrial & Engineering Chemistry* 36 (1944) 329.
- [9] E. Richter, K. Knoblauch, H. Jüntgen, Mechanisms and kinetics of SO₂ adsorption and NO_x reduction on active coke, *Gas Separation & Purification* 1 (1987) 35.
- [10] A.A. Lizzio, J.A. DeBarr, Mechanism of SO₂ removal by carbon, *Energy & Fuels* 11 (1997) 284.
- [11] K. Li, L. Ling, C. Lu, W. Qiao, Z. Liu, L. Liu, I. Mochida, Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers, *Carbon* 39 (2001) 1803.
- [12] F. Foerster, A. Friessner, Zur Kenntniss der Elektrolyse wässriger Lösungen an platinirten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 35 (1902) 2515.

- [13] S. Glasstone, A. Hickling, 204. Studies in electrolytic oxidation. Part III. The formation of dithionate by the electrolytic oxidation of potassium sulphite, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1933) 829.
- [14] E.T. Seo, D.T. Sawyer, Electrochemical oxidation of dissolved sulphur dioxide at platinum and gold electrodes, *Electrochimica Acta* 10 (1965) 239.
- [15] P.W.T. Lu, E.R. Garcia, R.L. Ammon, Recent developments in the technology of sulphur dioxide depolarized electrolysis, *Journal of Applied Electrochemistry* 11 (1981) 347.
- [16] P.W.T. Lu, R.L. Ammon, An Investigation of Electrode Materials for the Anodic Oxidation of Sulfur Dioxide in Concentrated Sulfuric Acid, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 2610.
- [17] I. Nikolov, K. Petrov, T. Vitanov, Low temperature electrochemical oxidation of sulfur dioxide, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 703.
- [18] J. Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, Anodic oxidation of sulphite ions on graphite anodes in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1161.
- [19] K. Scott, W.M. Taama, An investigation of anode materials in the anodic oxidation of sulphur dioxide in sulphuric acid solutions, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3421.
- [20] K. Scott, W. Taama, H. Cheng, Towards an electrochemical process for recovering sulphur dioxide, *Chemical Engineering Journal* 73 (1999) 101.
- [21] Ü. Tezcan Ün, A.S. Koparal, Ü. Bakir Öğütveren, Electrochemical desulfurization of waste gases in a batch reactor, *Journal of Environmental Engineering* 133 (2007) 13.
- [22] M. Aurousseau, C. Roizard, A. Storck, F. Lapique, Scrubbing of sulfur dioxide using a cerium(IV)-containing acidic solution: A kinetic investigation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 1243.
- [23] D. Velzen, H. Langenkamp, A. Moryoussef, P. Millington, HBr electrolysis in the Ispara Mark 13A flue gas desulphurization process: electrolysis in a DEM cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 60.
- [24] K. Chandrasekara Pillai, S.J. Chung, T. Raju, I.-S. Moon, Experimental aspects of combined NO_x and SO₂ removal from flue-gas mixture in an integrated wet scrubber-electrochemical cell system, *Chemosphere* 76 (2009) 657.
- [25] G.H. Kelsall, Electrochemical removal of H₂S, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (2014) 593.
- [26] L. Garverick, Corrosion in the petrochemical industry, ASM International Metals Park, Ohio, 1994.

- [27] P. Lens, P.N. Lens, L.H. Pol, Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering, IWA Publishing, 2000.
- [28] W.R. Fetzer, The electrolysis of sodium sulphide solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 32 (1928) 1787.
- [29] W. Bohnholtzer, F. Heinrich, Zur Kenntnis der Elektrolyse von Natriumsulfid, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 39 (1933) 939.
- [30] P. Allen, A. Hickling, Electrochemistry of sulphur. Part 1.—Overpotential in the discharge of the sulphide ion, *Transactions of the Faraday Society* 53 (1957) 1626.
- [31] T. Loučka, Adsorption and oxidation of sulphur and of sulphur dioxide at the platinum electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 31 (1971) 319.
- [32] S. Kapusta, A. Viehbeck, S.M. Wilhelm, N. Hackerman, The anodic oxidation of sulfide on platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 153 (1983) 157.
- [33] M. Behm, D. Simonsson, Electrochemical production of polysulfides and sodium hydroxide from white liquor: Part I: Experiments with rotating disc and ring-disc electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 507.
- [34] D.G. Wierse, M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, Electrochemical properties of sulfur adsorbed on gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 92 (1978) 121.
- [35] I. Hamilton, R. Woods, An investigation of the deposition and reactions of sulphur on gold electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983) 783.
- [36] K. Nygren, R. Atanasoski, W.H. Smyrl, E.A. Fletcher, Hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide—V. Anodic oxidation of sulfur on activated glassy carbon, *Energy* 14 (1989) 323.
- [37] A.A. Anani, Z. Mao, R.E. White, S. Srinivasan, A.J. Appleby, Electrochemical production of hydrogen and sulfur by low temperature decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 2703.
- [38] Z. Mao, A. Anani, R.E. White, S. Srinivasan, A.J. Appleby, A modified electrochemical process for the decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 1299.

- [39] K. Petrov, S. Srinivasan, Low temperature removal of hydrogen sulfide from sour gas and its utilization for hydrogen and sulfur production, *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996) 163.
- [40] M. Behm, D. Simonsson, Electrochemical production of polysulfides and sodium hydroxide from white liquor: Part II: Electrolysis in a laboratory scale flow cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 519.
- [41] Yi Ping-feng, Zhang Ping-min, Electrochemical study of sulfide solution in the presence of surfactants, *Journal of Environmental Sciences* 10 (1998) 372.
- [42] B.G. Ateya, F.M. Al-Kharafi, R.M. Abdallah, A.S. Al-Azab, Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 297.
- [43] E.A. Khudaish, A.T. Al-Hinai, The catalytic activity of vanadium pentoxide film modified electrode on the electrochemical oxidation of hydrogen sulfide in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006) 108.
- [44] K. Waterston, D. Bejan, N. Bunce, Electrochemical oxidation of sulfide ion at a boron-doped diamond anode, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 367.
- [45] D.W. Kalina, E.T. Maas Jr, Indirect hydrogen sulfide conversion—I. An acidic electrochemical process, *International Journal of Hydrogen Energy* 10 (1985) 157.
- [46] D.W. Kalina, E.T. Maas Jr, Indirect hydrogen sulfide conversion—II. A basic electrochemical process, *International Journal of Hydrogen Energy* 10 (1985) 163.
- [47] K. Chandrasekara Pillai, T. Raju, S.J. Chung, I.-S. Moon, Removal of H₂S using a new Ce(IV) redox mediator by a mediated electrochemical oxidation process, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84 (2009) 447.
- [48] B.M. Choudary, Z. Jamil, An economical industrial method for the manufacture of colloidal sulphur, *Chemistry and Industry* 1 (1986) 788.
- [49] E.M. Zaiser, V.K. La Mer, The kinetics of the formation and growth of monodispersed sulfur hydrosols, *Journal of Colloid Science* 3 (1948) 571.
- [50] V.K. La Mer, A.S. Kenyon, Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid, *Journal of Colloid Science* 2 (1947) 257.
- [51] R.G. Chaudhuri, S. Paria, Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 439.
- [52] A.S. Deshpande, R.B. Khomane, B.K. Vaidya, R.M. Joshi, A.S. Harle, B.D. Kulkarni, Sulfur nanoparticles synthesis and characterization from H₂S gas, using novel

biodegradable iron chelates in W/O microemulsion, *Nanoscale Research Letters* 3 (2008) 221

[53] X.-Y. Xie, W.-J. Zheng, Y. Bai, J. Liu, Cystine modified nano-sulfur and its spectral properties, *Materials Letters* 63 (2009) 1374.

[54] Y. Guo, J. Zhao, S. Yang, K. Yu, Z. Wang, H. Zhang, Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique, *Powder Technology* 162 (2006) 83.

[55] M. Shamsipur, S. Pourmortazavi, M. Roushani, I. Kohsari, S.S. Hajimirsadeghi, Novel approach for electrochemical preparation of sulfur nanoparticles, *Microchimica Acta* 173 (2011) 445.

[56] J.A. Ober, Materials flow of sulfur: US geological survey open file report 02-298, (2003) <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02>.

[57] X. Yu, J. Xie, J. Yang, K. Wang, All solid-state rechargeable lithium cells based on nano-sulfur composite cathodes, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 181.

[58] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi, All solid-state battery with sulfur electrode and thio-lisicon electrolyte, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 621.

[59] J. Barkauskas, R. Juškėnas, V. Milerienė, V. Kubilius, Effect of sulfur on the synthesis and modification of carbon nanostructures, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1732.

[60] J.M. Romo-Herrera, B.G. Sumpter, D.A. Cullen, H. Terrones, E. Cruz-Silva, D.J. Smith, V. Meunier, M. Terrones, An atomistic branching mechanism for carbon nanotubes: Sulfur as the triggering agent, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 2948.

[61] M.A. Ellis, D.C. Ferree, R.C. Funt, L.V. Madden, Effects of an apple scab-resistant cultivar on use patterns of inorganic and organic fungicides and economics of disease control, *Plant Disease* 82 (1998) 428.

[62] S.R. Choudhury, K.K. Nair, R. Kumar, R. Gogoi, C. Srivastava, M. Gopal, B.S. Subhramanyam, C. devakumar, A. Goswami, Nanosulfur: a potent fungicide against food pathogen, *Aspergillus niger*, *AIP Conference Proceedings* 1276 (2010) 154.

[63] C.C. Boswell, D.K. Friesen, Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures, *Fertilizer research* 35 (1993) 127.

[64] Stoller, THAT Flowable Sulfur <http://www.stollerusa.com/productdetail?id=13886>.

[65] A.N. Lin, R.J. Reimer, D.M. Carter, Sulfur revisited, *Journal of the American Academy of Dermatology* 18 (1988) 553.

CAPÍTULO 2

ESTUDIOS FUNDAMENTALES PARA EL TRATAMIENTO
DE DIÓXIDO DE AZUFRE

Capítulo 2: Estudios fundamentales para el tratamiento de dióxido de azufre

2.1 Introducción

El tratamiento de efluentes involucrando SO_2 posee un gran número de propuestas dadas por las diferentes ramas de la ciencia. Generalmente a escala industrial se proponen tecnologías de absorción con reacción química las cuales generan un producto sólido, obteniendo un nuevo efluente. Por ello, se destaca a la electroquímica como una alternativa para transformar contaminantes en sustancias útiles, las cuales puedan ser ingresadas nuevamente en la cadena productiva, representando una vía de reciclado.

Trabajos realizados dentro del campo de la electroquímica propusieron una amplia variedad de materiales de electrodo para realizar la oxidación de SO_2 dependiendo del contexto histórico.

Estudios pioneros sobre la oxidación de dióxido de azufre fueron llevados a cabo por Foerster *et al.* [1] a principios del siglo XX. Emplearon electrodos constituidos de negro de platino, en medio alcalino y temperatura ambiente, obteniendo ditionato como producto principal.

Glasstone y Hickling [2] implementaron un electrodo cilíndrico rotatorio de platino inmerso en una solución alcalina de metabisulfito de potasio. El objetivo perseguido fue identificar la selectividad hacia los productos de la oxidación variando el estado inicial del electrodo.

Seo *et al.* [3] realizaron curvas de polarización empleando SO_2 disuelto en H_2SO_4 como electrolito soporte. Láminas de 1 cm^2 de oro y platino fueron implementadas como ánodos, hallando comportamientos similares entre los materiales, un proceso irreversible que involucró 2 electrones por mol de reactivo.

Varios autores, con el fin de optimizar la parte electroquímica del proceso Westinghouse, investigaron el desempeño de metales preciosos para la oxidación de SO_2 en medio ácido [4, 5]. Los materiales anódicos ensayados fueron paladio, iridio, platino, entre otros, debido a las condiciones agresivas del sistema y con el objetivo de mejorar la cinética de la reacción anódica.

A fines del siglo XX los problemas medioambientales obligaron a reconsiderar la oxidación de dióxido de azufre como una estrategia para su eliminación desde efluentes gaseosos que provienen del uso de combustibles fósiles. A diferencia de los

estudios de décadas anteriores, las soluciones a tratar se encuentran diluidas lo cual requirió adecuar las tecnologías previamente desarrolladas para el tratamiento de los contaminantes. Bajo estas condiciones la reacción de oxidación del dióxido de azufre es influenciada por la transferencia de materia induciendo al estudio de nuevos materiales, de costo más reducido pero habitualmente menos activos desde el punto de vista electrocatalítico.

Kreysa *et al.* [6] realizaron curvas de polarización en sentido anódico con dióxido de azufre empleando un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo. El electrolito estuvo constituido por H_2SO_4 al 30 %w con SO_2 disuelto y en equilibrio con una fase gas al 0,5 %vol o 1,0 %vol. Observaron una gran influencia de la temperatura en los resultados experimentales.

Hunger *et al.* [7] investigaron el comportamiento electrocatalítico de un ánodo de grafito impregnado con fenol. Trabajaron con una solución de Na_2SO_3 y Na_2SO_4 como electrolito soporte. El electrodo impregnado presentó mayor corriente de intercambio pero perdió superficie activa debido a la impregnación. Con ambos materiales se obtuvieron eficiencias de corriente cercanas al 100 % para la oxidación hasta sulfato.

Nikolov *et al.* [8]. Aplicaron sobre un electrodo de difusión gaseosa de carbón una dispersión superficial de ftalocianina de cobalto. Ese material se colocó en un reactor inundado con una solución de H_2SO_4 , alimentando SO_2 a través de una corriente gaseosa por la pared del ánodo. Los autores demostraron que la oxidación de SO_2 en presencia de aire sobre la superficie del electrodo pudo ser llevada a cabo sin la aplicación de una corriente externa al sistema a temperatura ambiente.

Lu *et al.* [9] investigaron el comportamiento de un ánodo de grafito en medio alcalino. Realizaron curvas de polarización con un electrodo de disco rotatorio obteniendo valores de corriente límite alrededor de los 40 mA cm^{-2} a 400 rpm y $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2SO_3 . Propusieron un mecanismo de reacción y obtuvieron el valor del coeficiente de difusión de $5,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para los iones sulfito en ese medio.

Scott y Taama [10] realizaron un estudio exhaustivo con una gran variedad de materiales anódicos. Ensayaron paladio, Pt/Ti, acero inoxidable 316, grafito, carbón vítreo, grafito recubierto con paladio y Ebonex recubierto con paladio. El electrolito fue una solución de H_2SO_4 conteniendo SO_2 disuelto. Los materiales impregnados con paladio presentaron los valores de corriente límite mayores pero se desempeñaron con baja estabilidad temporal. Además determinaron que el incremento de la concentración

de ácido sulfúrico aumentó el valor de los sobrepotenciales y el aumento de temperatura, si bien incrementó los valores de corriente límite, produjo limitaciones en la disolución del reactivo gaseoso.

La bibliografía presenta varias alternativas para la selección de materiales anódicos pero no presta demasiada atención a las reacciones de reducción de SO_2 . Esa podría ser una alternativa para aumentar la conversión en los reactores y generar otras sustancias además de hidrógeno.

En el presente capítulo se pretende abordar, desde el punto de vista fundamental, el estudio del sistema electroquímico dióxido de azufre disuelto en un electrolito ácido pretendiendo la transformación directa del mismo. Esta información permitirá razonar acerca de la adopción de los materiales más adecuados para la construcción de los electrodos, las magnitudes de las densidades de corriente, los potenciales de trabajo y las características particulares del sistema.

2.II Experimentos con electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio es uno de los pocos sistemas en el cual las ecuaciones hidrodinámicas y las de convección-difusión fueron resueltas de manera rigurosa para el estado estacionario. Esta configuración es de fácil construcción, consistiendo en un disco del material del electrodo embutido en un cilindro de material aislante [11].

Los materiales de electrodo seleccionados fueron evaluados necesitando cumplir con condiciones fundamentales como presentar actividad electro-catalítica para las reacciones oxidación-reducción del SO_2 , ser resistentes al medio corrosivo en el rango de trabajo y poseer un costo que no resulte prohibitivo en el momento de aumentar la escala de trabajo.

Fueron ensayados para la rama catódica Cu, Pb, carbón vítreo y acero inoxidable 316 L. Por otro lado, para la rama anódica el único material fue carbón vítreo dado que posee buena resistencia al medio y retarda la reacción de generación de oxígeno.

Se empleó una celda con camisa calefactora de 100 ml provista con diversos orificios distribuidos fuera del eje de simetría para el uso de un electrodo de referencia y el contraelectrodo. Los electrodos de trabajo fueron la sección transversal de un cilindro de 3 mm de diámetro insertado en un tubo de teflón de 10 mm y 50 mm de longitud para tratar de disminuir los efectos de borde, los mismos fueron puestos en rotación

mediante un sistema rotatorio (Metrohm 1.628.0020) acoplado a un controlador (Metrohm 628-10). El contraelectrodo fue un espiral de alambre de platino, con un área mayor que el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue calomel saturado en KCl, SCE, colocado en un capilar Haber-Luggin próximo a la superficie del electrodo de trabajo para disminuir la caída óhmica de la solución.

Además, para contar siempre con un estado inicial similar en los experimentos el área de los electrodos se pulió a espejo con lija 2500 y polvo de alúmina con $0,3\ \mu\text{m}$ de granulometría.

Se utilizó control potencioestático mediante un potencioestato-galvanostato (Wenking HP96) acoplado a un generador de barrido de potencial (Wenking VSG 83), ajustando la velocidad de barrido a $2\ \text{mV s}^{-1}$ con el fin de obtener curvas de polarización en estado estacionario. Como adquisidor de datos se implementó un multímetro con un sensor optoelectrónico (VA38 DMM) conectado a un computador. Una fotografía del arreglo experimental de los equipos se describe en la Figura 2.1.

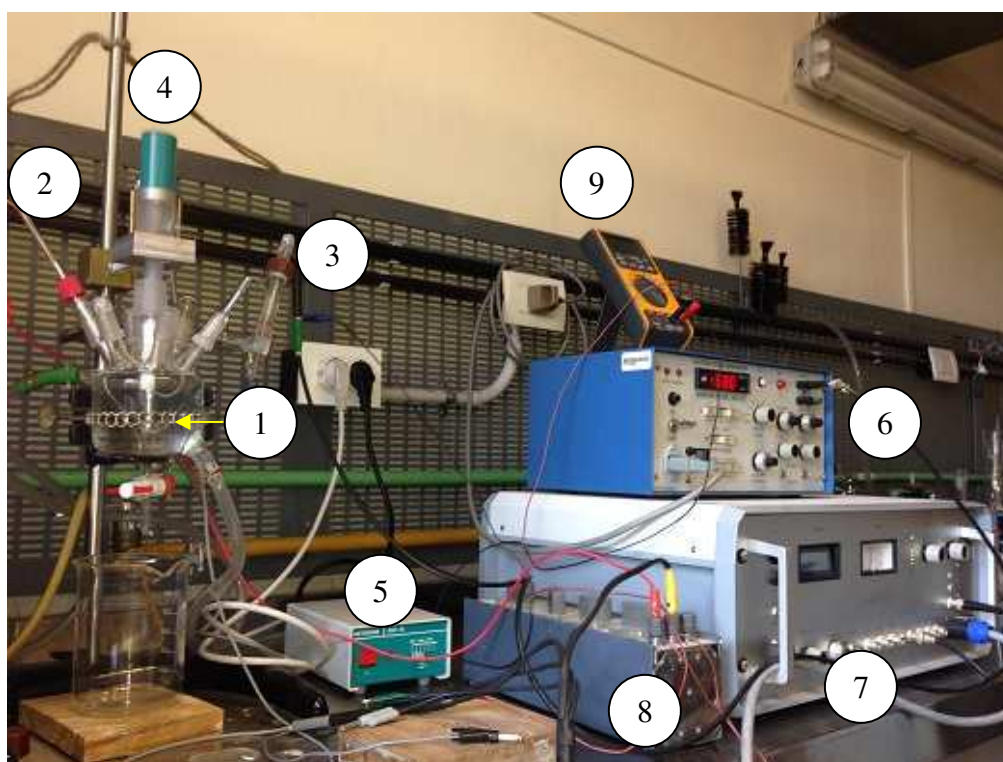


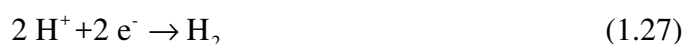
Figura 2.1. Dispositivo experimental de la celda con tres electrodos utilizado para obtener las curvas de polarización. (1) Electrodo de trabajo. (2) Contraelectrodo. (3) Electrodo de referencia. (4) Sistema rotatorio. (5) Controlador del sistema rotatorio. (6) Generador de barrido de potencial. (7) Potencioestato-Galvanostato. (8) Caja de resistencias. (9) Multímetro.

Los experimentos fueron realizados a una temperatura de 30 °C y una velocidad angular de 1000 rpm, utilizando una solución con 5 g dm⁻³ de dióxido de azufre en 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄ como electrolito soporte. La misma se obtuvo disolviendo sulfito de sodio en ácido sulfúrico (ambos Cicarelli) a una proporción determinada para lograr las concentraciones perseguidas.

Para la reducción de dióxido de azufre en medio ácido se proponen las siguientes reacciones:



El conjunto de curvas obtenidas para la rama catódica de los materiales ensayados se resume en la Figura 2.2. En todos los casos se observa un aumento de la corriente a medida que el potencial disminuye llegando a un valor de corriente límite que puede atribuirse a la reducción del dióxido de azufre. Sin embargo, el valor límite depende del material empleado pudiendo deberse a que la superficie del electrodo es bloqueada por los productos de la reducción o a que están ocurriendo diferentes reacciones catódicas. Además, a potenciales aún más negativos se evidencia otro aumento de la corriente debido a la generación de hidrógeno de acuerdo a:



Todos los materiales ensayados presentan la reducción de dióxido de azufre previa a la generación de hidrógeno a diferentes rangos de potencial. El acero inoxidable 316 L posee el mejor desempeño desde el punto de vista catalítico y un potencial de -0,5 V, vs. SCE, parece ser el apropiado para alcanzar condiciones de corriente límite para la reacción principal sin la presencia de la producción de hidrógeno como reacción secundaria.

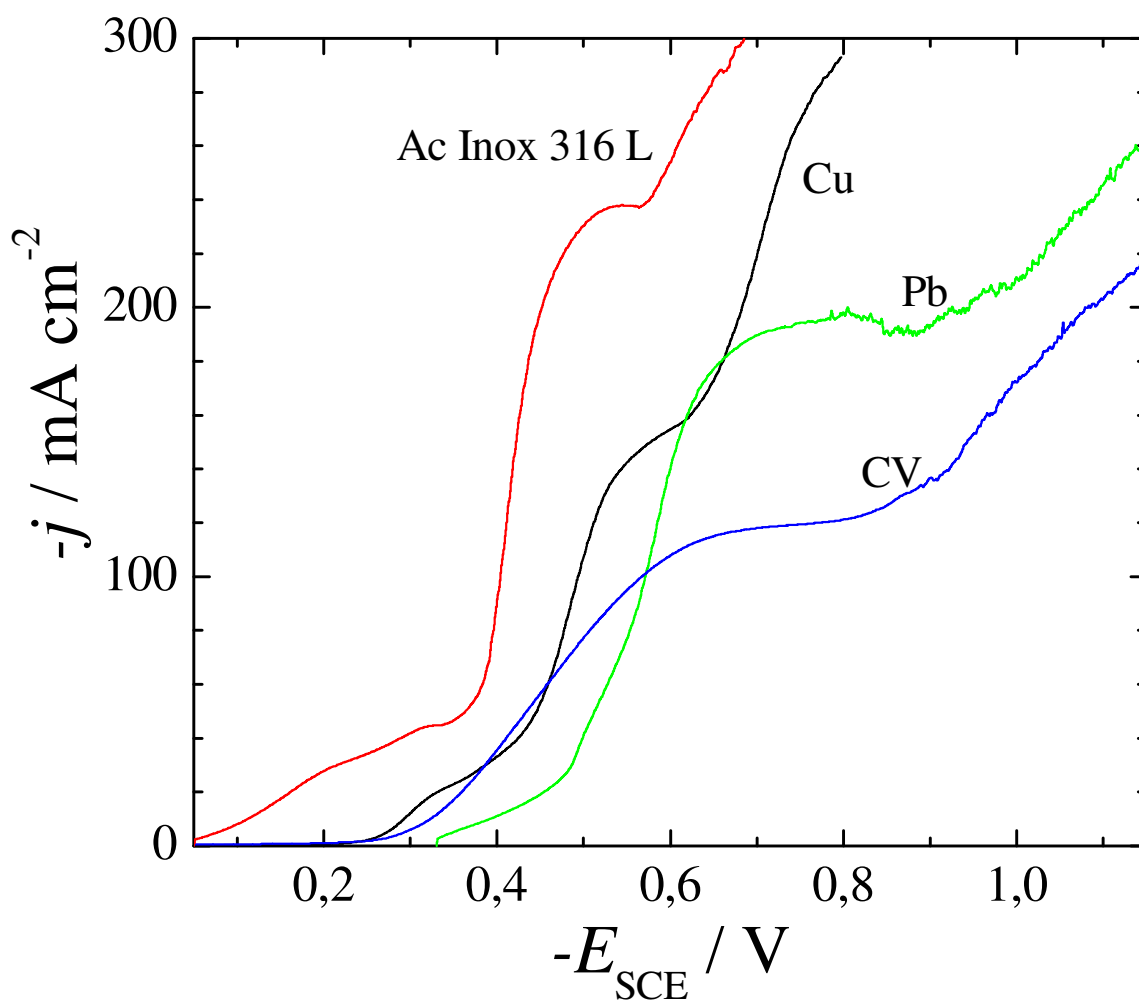


Figura 2.2. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de dióxido de azufre en diferentes materiales. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial 2 mV s^{-1} .

A partir de lo mencionado anteriormente se trazaron curvas de polarización en sentido catódico utilizando el electrodo de disco rotatorio de acero inoxidable 316 L. Se emplearon las mismas condiciones de temperatura y concentración pero se cambió la velocidad de rotación. Los resultados están representados en la Figura 2.3.

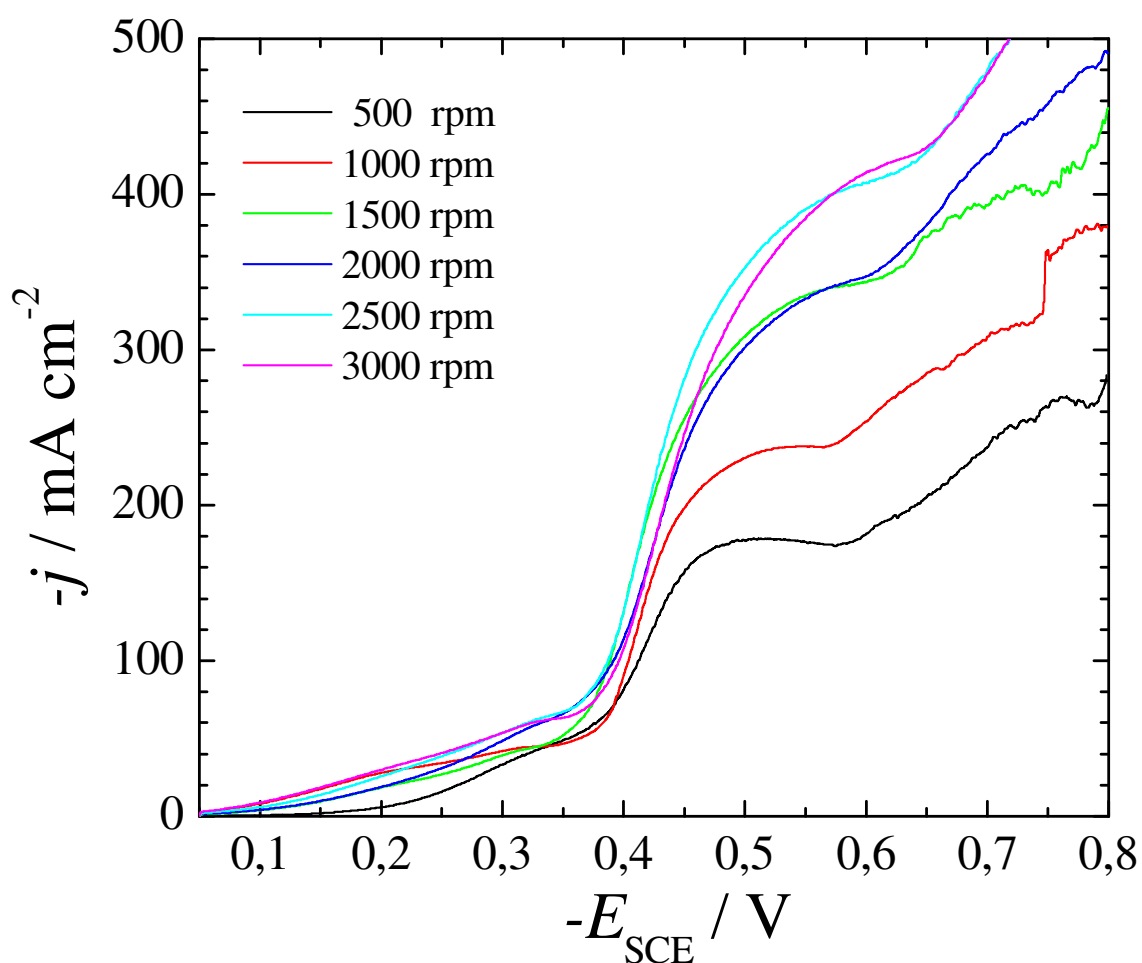


Figura 2.3. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de dióxido de azufre a diferentes velocidades de rotación. Cátodo de acero inoxidable 316 L. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $T = 30^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial 2 mV s^{-1} .

En la Figura 2.4 se informa la densidad de corriente límite, determinada a partir de la Figura 2.3 a un potencial de $-0,55 \text{ V}$, vs. SCE, en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. Se observa una variación lineal indicando un control cinético por transferencia de materia que responde a la ecuación de Levich [13].

$$j_{\text{lim}} = 0,62 \nu_e F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \bar{c} \quad (2.3)$$

Donde j_{lim} corresponde a la corriente límite alcanzada en A m^{-2} , ν_e al número de electrones puestos en juego en la reacción considerada, F la constante de Faraday igual a 96485 C mol^{-1} , D el coeficiente de difusión de la especie reaccionante en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, ν la viscosidad cinemática del electrolito en $\text{m}^2 \text{ s}$, ω la velocidad de rotación en s^{-1} y \bar{c} la concentración del reactivo en el seno de la solución en mol m^{-3} .

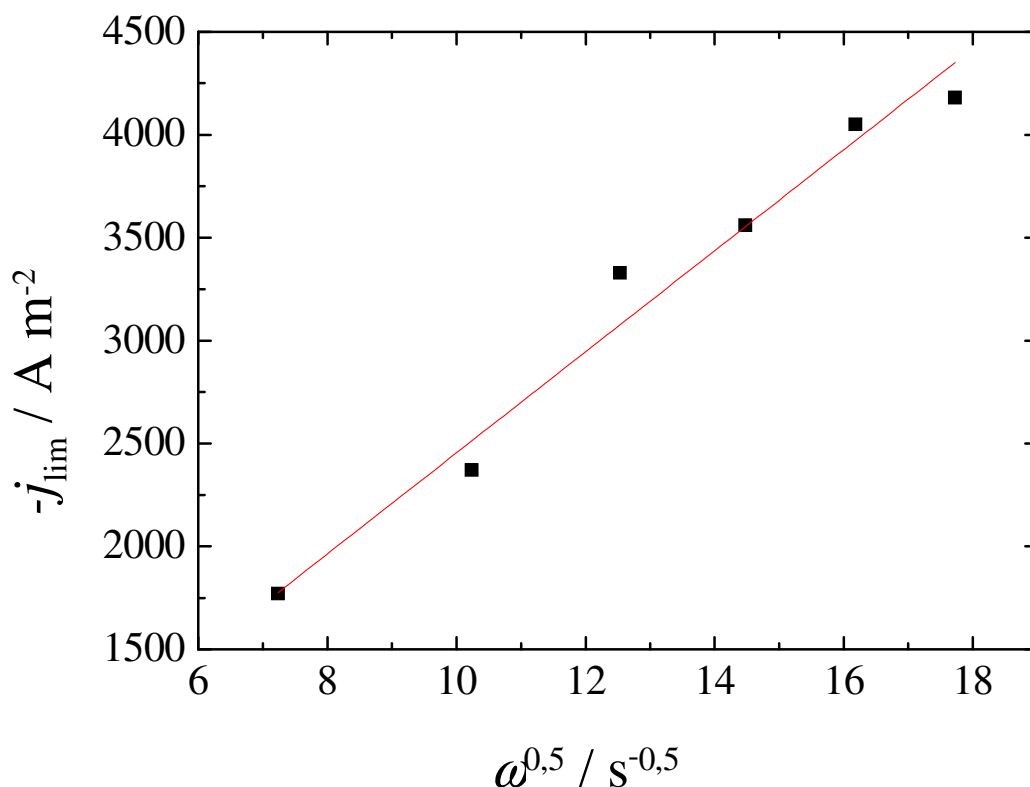


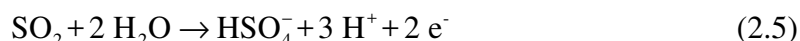
Figura 2.4. Densidad de corriente límite en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación para la reducción de dióxido de azufre sobre acero inoxidable 316 L. 5 g dm^{-3} SO_2 en 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 como electrolito soporte. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial 2 mV s^{-1} . $E_{\text{SCE}} = -0,55 \text{ V}$.

Realizando una regresión lineal de los valores de corriente límite en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación resulta:

$$j_{\text{lim}} = 245,494 \omega^{0,5} \quad R^2 = 0,9978 \quad (2.4)$$

Asumiendo un proceso de 4 electrones y un valor de viscosidad cinemática de la solución de $1,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, resulta un coeficiente de difusión de $1,53 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, próximo a valores informados en bibliografía [12].

Para la rama anódica fueron trazadas curvas de polarización con el mismo electrolito anteriormente mencionado, a 30 °C y 1000 rpm utilizando un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo. La reacción anódica perseguida fue:



Los resultados se condensan en la Figura 2.5. Se detecta un aumento de la densidad de corriente con el potencial anódico alcanzando la condición límite a un potencial de 1,5 V, vs. SCE; la corriente decae al potencial de 1,8 V, vs. SCE, seguido por la generación de oxígeno como reacción secundaria.

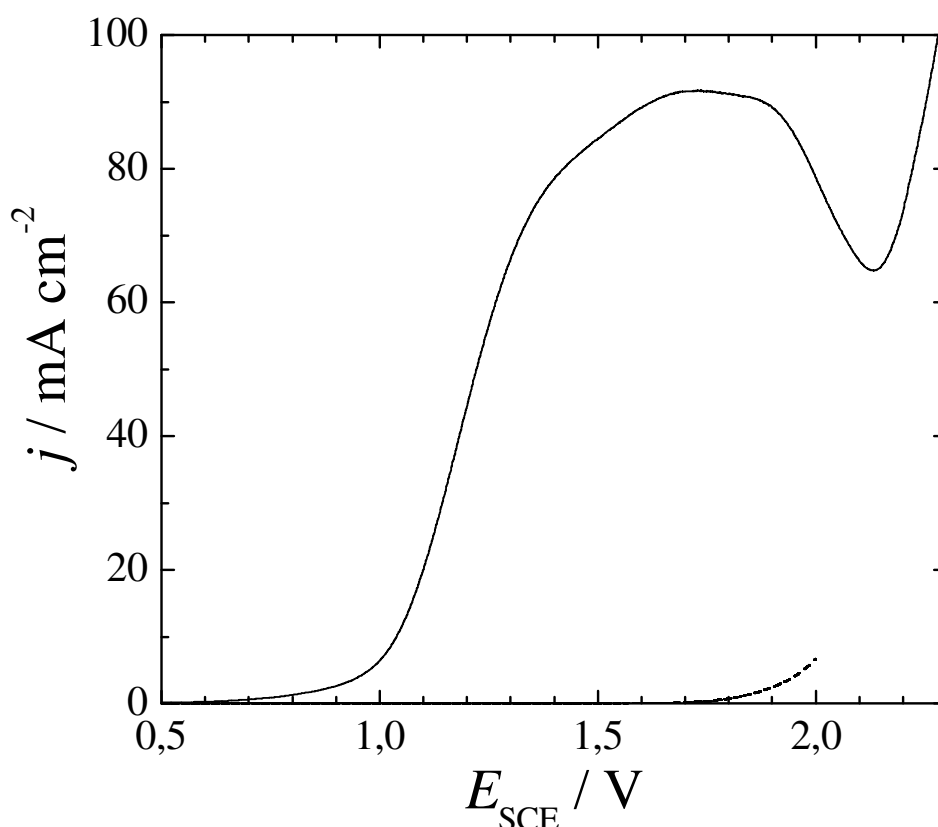
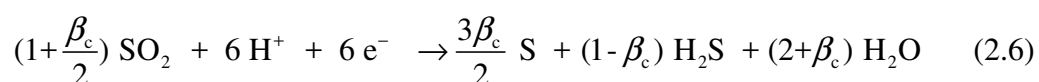


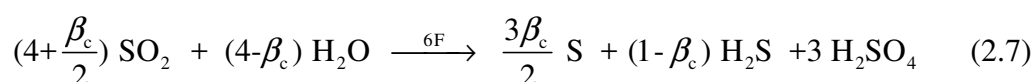
Figura 2.5. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de dióxido de azufre sobre carbón vítreo. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ °C}$. Velocidad de barrido de potencial 2 mV s^{-1} . Línea punteada: electrolito soporte.

Comparando el valor de corriente límite catódica para acero inoxidable 316 L de la Figura 2.2 con la magnitud obtenida para el caso anódico utilizando carbón vítreo de la Figura 2.5 se observa una relación superior al doble entre ellas. Ello sugiere que el número de electrones puestos en juego para la reacción de reducción es mayor a cuatro. Combinando las reacciones (2.1) y (2.2) se obtiene:



Donde β_c es la eficiencia de corriente para la producción de azufre, es decir la relación entre la corriente utilizada en la formación del producto y la corriente total circulada en la celda.

Sumando las reacciones anódica y catódicas se obtiene la reacción total presente dentro del reactor electroquímico:



La ecuación (2.7) además demuestra que las reacciones catódicas no alteran el pH de la solución.

2.III Sistema reaccionante en presencia de azufre coloidal

Para intentar explicar el decaimiento de la corriente anódica de los experimentos anteriores se trazaron nuevas curvas de polarización, esta vez en presencia de azufre coloidal producido electroquímicamente. La Figura 2.6 evidencia la fuerte influencia de este producto en la reacción anódica provocando la inhibición completa de la oxidación del dióxido de azufre, haciendo coincidir la curva con la del electrolito soporte.

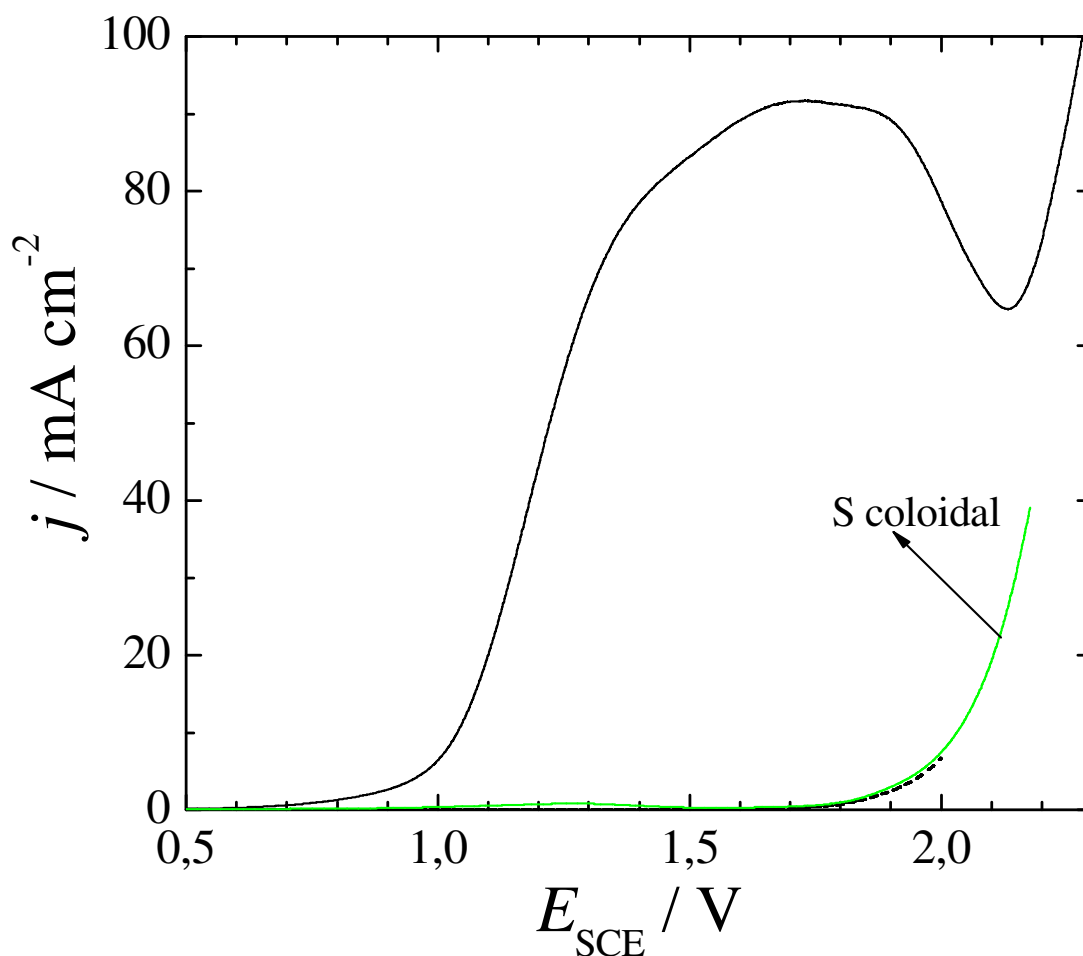


Figura 2.6. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de dióxido de azufre sobre carbón vítreo en presencia y ausencia de azufre coloidal. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial 2 mV s^{-1} . Línea punteada: electrolito soporte. Línea verde: en presencia de azufre coloidal.

Del mismo modo la Figura 2.7 representa la influencia de las partículas de azufre coloidal en suspensión sobre la reducción del dióxido de azufre. Se puede observar la desactivación del cátodo, probablemente debido al bloqueo de la superficie activa.

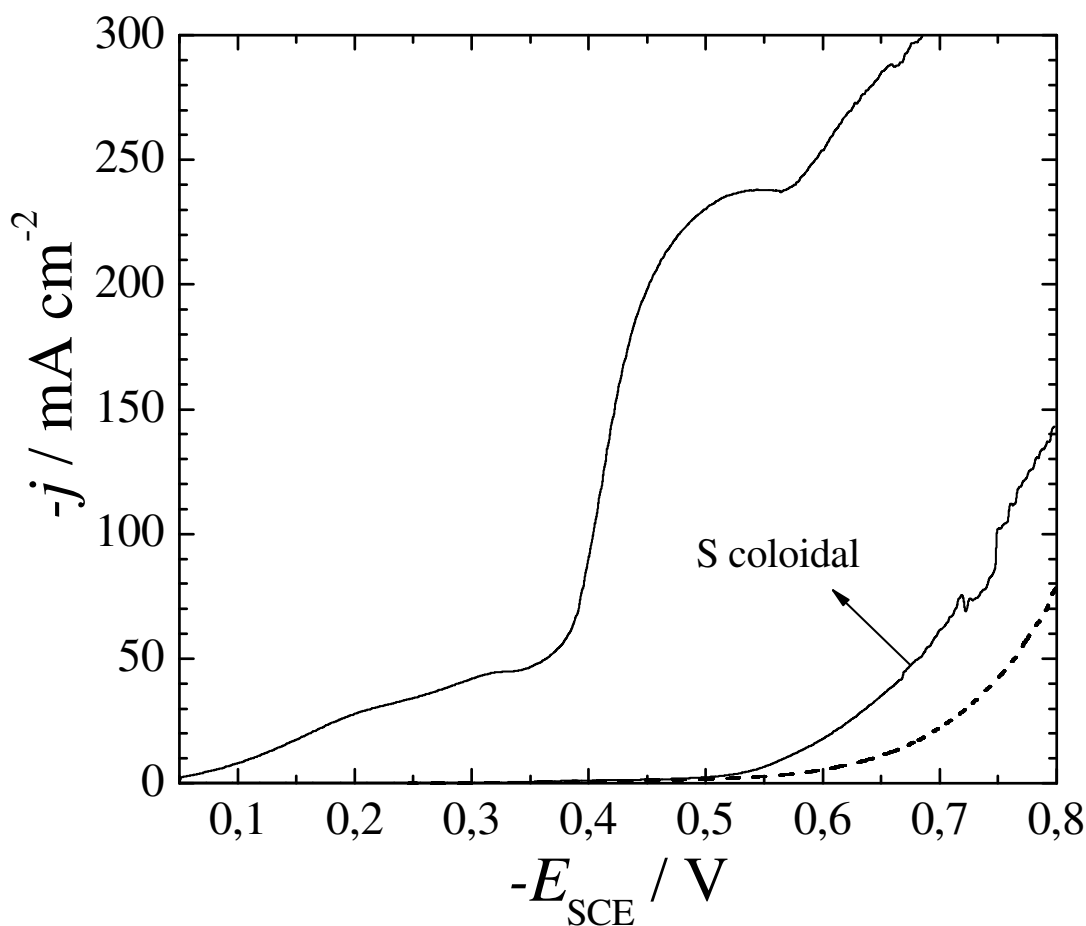


Figura 2.7. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de dióxido de azufre sobre acero inoxidable 316 L con y sin la presencia de azufre coloidal. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial 2 mV s^{-1} . Línea punteada: electrolito soporte.

2.IV Conclusiones

- Se destaca el acero inoxidable 316 L como un cátodo promisorio dado que posee un valor de corriente límite a un potencial menor en comparación con el resto de los materiales. No obstante, bajo condiciones especiales de operación podría aportar sus iones a la solución por corrosión.
- De estos primeros experimentos surge un rango de trabajo catódico donde es posible realizar la reducción del dióxido de azufre pudiéndose esperar altas eficiencias de corriente. El elevado valor de la densidad de corriente límite, 200

mA cm^{-2} , conjuntamente con el estrecho rango de potenciales en que tiene lugar la reacción bajo condiciones de corriente límite vuelve innecesario el uso de un electrodo tridimensional. Por ello, es conveniente operar con un electrodo bidimensional, en lo posible arrugado, para incrementar la producción específica.

- Se valida al carbón vítreo como material anódico apropiado siendo conveniente operar a potencial controlado hasta 1,7 V respecto a SCE. Así, es de esperar la oxidación del dióxido de azufre como única reacción anódica con altas eficiencias de corriente.
- Se admite que la reacción catódica de reducción del dióxido de azufre a azufre elemental produce dos efectos negativos en el sistema, primero bloquea el área catódica y segundo envenena a la reacción anódica. Para solucionar estos problemas es necesario usar un reactor dividido que impida la desactivación del ánodo e implementar estrategias que posibiliten retirar el azufre formado sobre el cátodo.
- Tanto la reacción de reducción como la de oxidación del dióxido de azufre sobre los materiales seleccionados están controladas por transferencia de materia. Consecuentemente, es necesario seleccionar equipos que promuevan esta transferencia.

2.V Referencias

- [1] F. Foerster, A. Friessner, Zur Kenntniss der Elektrolyse wässriger Lösungen an platinirten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 35 (1902) 2515.
- [2] S. Glasstone, A. Hickling, 204. Studies in electrolytic oxidation. Part III. The formation of dithionate by the electrolytic oxidation of potassium sulphite, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1933) 829.
- [3] E.T. Seo, D.T. Sawyer, Electrochemical oxidation of dissolved sulphur dioxide at platinum and gold electrodes, *Electrochimica Acta* 10 (1965) 239.
- [4] P.W.T. Lu, E.R. Garcia, R.L. Ammon, Recent developments in the technology of sulphur dioxide depolarized electrolysis, *Journal of Applied Electrochemistry* 11 (1981) 347.
- [5] P.W.T. Lu, R.L. Ammon, An Investigation of Electrode Materials for the Anodic Oxidation of Sulfur Dioxide in Concentrated Sulfuric Acid, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 2610.
- [6] G. Kreysa, J.M. Bisang, W. Kochanek, G. Linzbach, Fundamental studies on a new concept of flue gas desulphurization, *Journal of Applied Electrochemistry* 15 (1985) 639.
- [7] T. Hunger, F. Lapique, A. Storck, Electrochemical oxidation of sulphite ions at graphite electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 588.
- [8] I. Nikolov, K. Petrov, T. Vitanov, Low temperature electrochemical oxidation of sulfur dioxide, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 703.
- [9] J. Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, Anodic oxidation of sulphite ions on graphite anodes in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1161.
- [10] K. Scott, W.M. Taama, An investigation of anode materials in the anodic oxidation of sulphur dioxide in sulphuric acid solutions, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3421.
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000.
- [12] Z. Samec, J. Weber, Study of the oxidation of SO₂ dissolved in 0.5 M H₂SO₄ on a gold electrode—II. A rotating disc electrode, *Electrochimica Acta* 20 (1975) 413.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTOS CON ELECTRODO DE CILINDRO
ROTATORIO PARA LA REDUCCIÓN-OXIDACIÓN DE
DIÓXIDO DE AZUFRE

Capítulo 3: Experimentos con electrodo de cilindro rotatorio para la reducción-oxidación de dióxido de azufre

3.I Introducción

A partir de los resultados obtenidos con el electrodo de disco rotatorio se identificaron un conjunto de materiales con actividad electrocatalítica para la oxidación y reducción del SO_2 , la influencia del azufre sobre las reacciones anódicas y catódicas y las magnitudes de las densidades de corriente. De este modo, como un paso previo a la construcción de un equipo de mayor envergadura se presenta la necesidad de evaluar la selectividad y el comportamiento temporal de los materiales de electrodo. Por ello es necesario realizar un conjunto de experimentos donde la cantidad másica producida o eliminada de las especies puestas en juego sea fácilmente determinada analíticamente, pudiendo evaluar además la estabilidad de la superficie electroactiva en las condiciones de trabajo.

El reactor de electrodo cilíndrico rotatorio, además de ser usado para llevar adelante procesos, se propone para ampliar los estudios fundamentales, brindando la información complementaria requerida para continuar razonando en la construcción de prototipos de mayor escala. Este tipo de configuración ha encontrado una variedad amplia de aplicaciones, especialmente cuando se desea simular a escala laboratorio procesos industriales que naturalmente presentan flujo turbulento. Tales aplicaciones comprenden electroanálisis, electrodeposición, corrosión, disolución, cementación, etc [1]. Su diseño más conveniente utiliza un electrodo cilíndrico rotatorio interno (cátodo o ánodo) con un contraelectrodo externo concéntrico. Las correlaciones a partir de números adimensionales que caracterizan la transferencia de materia están bien establecidas y fueron obtenidas por Eisenberg *et al.* [2] para flujo turbulento generado solamente por la rotación del electrodo. Se destaca por presentar distribución de corriente y potencial uniformes, alta transferencia de materia al trabajar en régimen turbulento a bajas velocidades de rotación ($\text{Reynolds} > 200$), no está afectado por el flujo axial y tiene la posibilidad de utilizar superficies rugosas [1, 3]. Además puede operar en modo continuo o discontinuo y la recuperación de los productos depositados sobre el electrodo resulta sencilla.

Los diseños comerciales del reactor de electrodo cilíndrico rotatorio fueron propuestos por Holland [4] y posteriormente desarrollados por Walsh *et al.* [5].

Comercializados bajo el nombre de Eco-Cell y Eco-Cascade cell en la década de 1980. Estos equipos son capaces de eliminar iones metálicos contaminantes a partir de efluentes o soluciones diluidas y recuperarlos de manera continua como polvos metálicos o realizando un descortezado para obtener hojas masivas. Están diseñados para trabajar en régimen turbulento dado que esos sistemas presentan limitaciones de transferencia de materia y poseen además la capacidad de procesar selectivamente iones metálicos.

En este capítulo se pretende experimentar con un electrodo cilíndrico rotatorio para poder corroborar y ampliar la información brindada previamente por el electrodo de disco rotatorio. De esta manera se buscarán las mejores condiciones de trabajo para realizar la transformación del dióxido de azufre de manera eficiente.

3.II Estudios de las reacciones catódicas

Experimentos de larga duración fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio de 95 mm de diámetro interno y 140 mm de altura termostatzado mediante una camisa calefactora. El arreglo experimental completo se encuentra esquematizado en la Figura 3.1.

El electrodo de trabajo fue un cilindro fabricado en acero inoxidable 316 L de 22 mm de diámetro y 39 mm de largo, delimitado por dos cilindros de teflón de 30 mm de diámetro en la parte inferior y 37,5 mm en la superior. Los mismos sobresalen del cátodo formando un ángulo recto con él con el objetivo de aminorar el aumento marcado de la densidad de corriente en los bordes del electrodo, generando un perfil uniforme de la velocidad de reacción. Fue acoplado mediante unión roscada a un sistema rotatorio compuesto por un motor de corriente continua, su velocidad angular fue regulada a 500 rpm mediante el uso de un variador de voltaje con sensor optoelectrónico. El contraelectrodo fue un alambre helicoidal de platino de 1 mm de diámetro y 100 cm de largo ubicado a 19 mm del electrodo de trabajo de manera concéntrica. Un tercer electrodo utilizado como referencia, calomel saturado en KCl, estuvo conectado a un capilar Haber-Luggin colocado en la región media de la superficie del electrodo de trabajo.

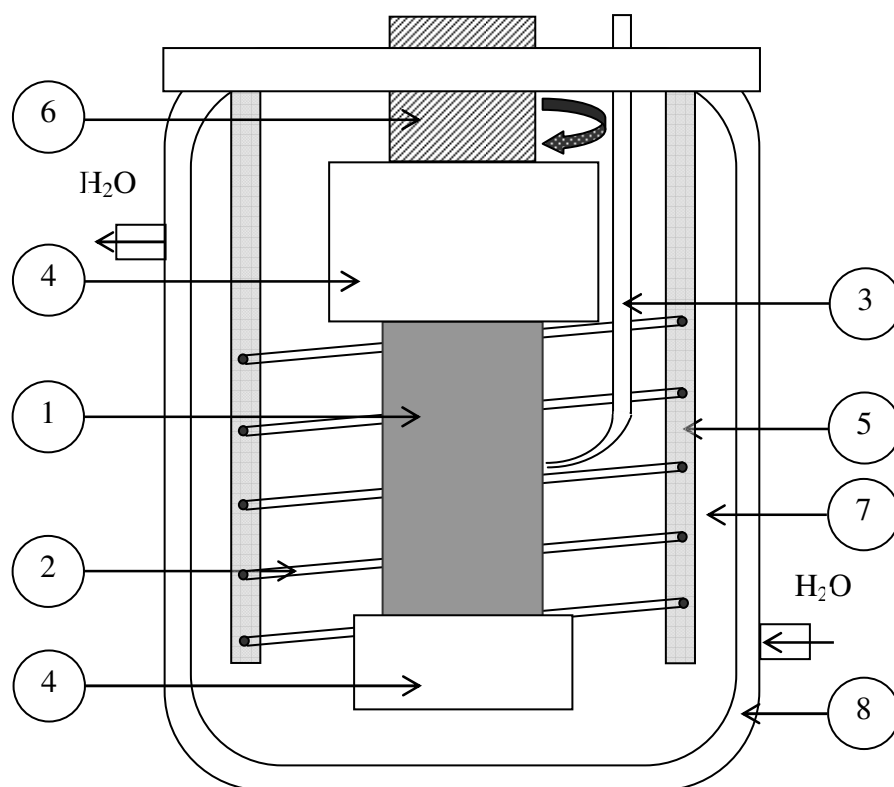


Figura 3.1. Representación esquemática del reactor con cilindro rotatorio. (1) Electrodo de trabajo. (2) Contraelectrodo. (3) Capilar Luggin. (4) Cilindros de teflón. (5) Soporte del contraelectrodo. (6) Eje del electrodo. (7) Contenedor de electrolito. (8) Camisa calefactora.

El reactor fue cargado con una solución de 5 g dm^{-3} de SO_2 en ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ como electrolito soporte, preparada con la metodología mencionada en el capítulo anterior. Se trabajó con un volumen de $0,75 \text{ dm}^3$ a una temperatura de 30°C .

Mediante el uso de un potenciostato-galvanostato (Wenking HP96-20) se realizaron cronoamperometrías a potencial constante. La corriente fue adquirida en un computador mediante un multímetro digital (VA38 DMM) conectado a una caja de resistencias y el voltaje de celda fue medido mediante un multímetro (Hansen HN-3510) de manera manual cada 2 minutos.

La evolución temporal de la corriente a diferentes potenciales catódicos está representada en la Figura 3.2. Se observa un decrecimiento marcado de la corriente debido al bloqueo del área catódica por una capa de azufre elemental como muestra la Figura 3.3. La conversión del dióxido de azufre al finalizar los experimentos fue alrededor del 20 % en promedio, teniendo escasa influencia el cambio de la concentración de reactivo en la abrupta caída de la velocidad de reacción. Además para

los valores de potencial de -0,45 y -0,5 V se implementó adicionalmente un sistema de paletas rascadoras con el objetivo de despegar el azufre formado, generando la limpieza del área catódica y facilitando la obtención de una cantidad másica fácilmente cuantificable. El azufre resultante de un experimento a -0,45 V fue de 0,06 g, contrastando contra los 0,19 g obtenidos al limpiar mecánicamente la superficie del electrodo bajo las mismas condiciones de operación, de cualquier manera luego de dos horas de electrólisis el valor de corriente se aproxima al obtenido sin paletas rascadoras. A potenciales más negativos de -0,5 V, vs. SCE, se presentan densidades de corriente más elevadas debido a la generación de hidrógeno, que si bien provocó un decaimiento de la eficiencia de corriente permitió una limpieza moderada de la superficie del electrodo. Otro efecto beneficioso adicional de la producción de este gas es el incremento del coeficiente de transferencia de materia por convección inducida por burbujas. Ello ocasiona un aumento en la producción de azufre elemental, obteniendo cantidades másicas aún mayores que en el caso de las paletas rascadoras.

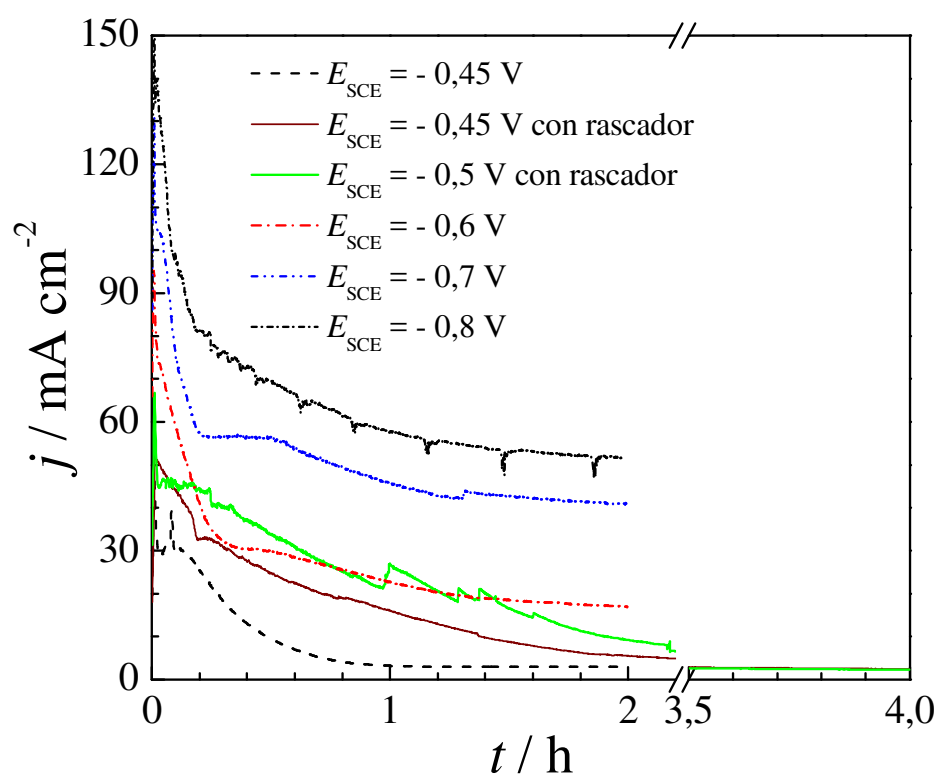


Figura 3.2. Densidad de corriente en función del tiempo a diferentes potenciales catódicos para la reducción de dióxido de azufre en un electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316 L. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Ánodo: alambre helicoidal de platino.



Figura 3.3. Fotografía del electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316 L recubierto de azufre luego de una electrólisis.

El azufre producido se cuantificó mediante un método volumétrico basado en oxidarlo hasta tiosulfato y titularlo con yodo [6]. Para facilitar la determinación, el producto se decantó y separó de la mayor parte del sobrenadante. El pH de la suspensión se aumentó con el agregado de NaOH hasta valores superiores a 7, se le adicionó sulfito de sodio en exceso y fue llevada a ebullición hasta agotar el azufre según la reacción:



Se enfrió hasta temperatura ambiente y se le agregó formaldehído para enmascarar el sulfito remanente. Se enrasó a un volumen conocido y se tituló con yodo producido a partir de ioduro de potasio y dicromato de potasio, secado en estufa, utilizado como patrón primario.

Para poder evaluar el desempeño del sistema para cada potencial catódico aplicado se calcularon las figuras de mérito del reactor para la producción de azufre elemental. Las mismas fueron:

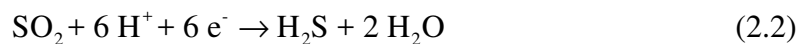
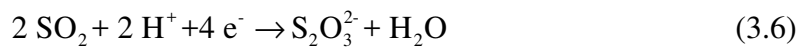
- La eficiencia de corriente:
$$\beta = \frac{m v_e F}{M \int_0^t I(t) dt} \quad (3.2)$$

- El consumo energético específico:
$$E_s = \frac{\int_0^t U(t) I(t) dt}{m} \quad (3.3)$$

- La producción específica:
$$\rho = \frac{m}{V t} \quad (3.4)$$

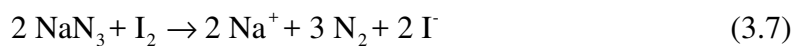
Siendo M la masa molar, en este caso del azufre, m la masa producida, v_e el número de electrones puestos en juegos en la reacción considerada, F la constante de Faraday, I la corriente eléctrica del proceso, t el tiempo total de electrólisis, U el voltaje de celda aplicado, V el volumen de electrolito en el reactor.

La eficiencia de corriente para la producción de azufre en función del potencial catódico está representada en la Figura 3.4. Se observa un valor de aproximadamente 50 % para los potenciales donde la generación de hidrógeno no es posible, en consecuencia deben tener lugar reacciones alternativas a la electrosíntesis de azufre, tales como la producción de ditionito, tiosulfato o sulfuro de hidrógeno según:



Se descartó la formación de ditionito debido a la falta de coloración marrón-rojiza característica de este compuesto [7, 8]. La síntesis de tiosulfato se desestimó dado que en medio ácido se descompone de manera instantánea en diferentes productos [9].

Además, realizando un análisis cualitativo denominado ensayo a la gota se confirmó la presencia de sulfuro de hidrógeno [10]. Este ensayo consistió en poner en contacto una solución de yodo y azida de sodio con una gota del electrolito luego de un experimento. En presencia de sulfuros se producen burbujas de nitrógeno según la reacción:



La Figura 3.5 corresponde a una fotografía tomada al finalizar el procedimiento, presentando la formación de una gran cantidad de burbujas.

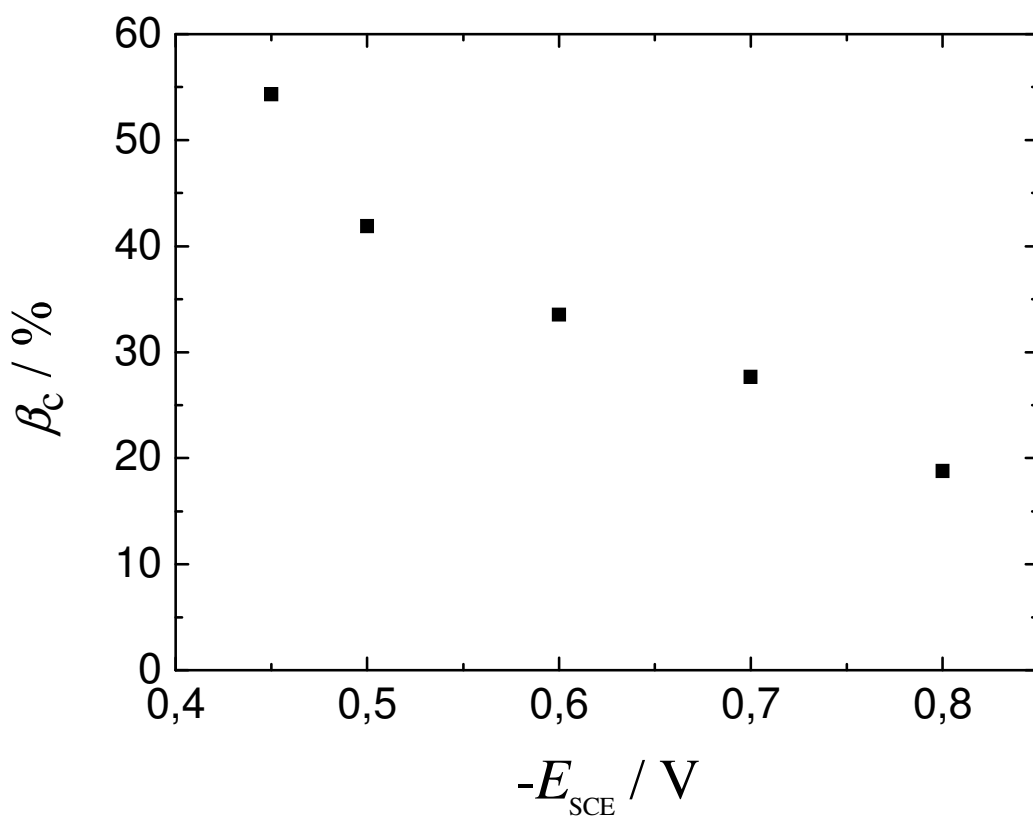


Figura 3.4. Eficiencia de corriente catódica en función del potencial aplicado para los experimentos con el reactor de cilindro rotatorio de la Figura 3.2.



Figura 3.5. Fotografía del resultado del ensayo a la gota para la detección de sulfuros.

En consecuencia, la reducción de dióxido de azufre a sulfuro de hidrógeno, Ec.(2.2), ocurrirá simultáneamente con la producción de azufre elemental, Ec.(2.1), reforzando lo propuesto en el capítulo 2.

La Figura 3.6 condensa el conjunto de figuras de mérito obtenidas para los diferentes valores de potencial catódico aplicados. Se observa un aumento del voltaje de celda y del consumo energético específico a medida que el potencial catódico se vuelve más negativo, el incremento del valor del consumo energético específico se debe al elevado número de electrones puestos en juego en la reacción catódica, a la baja eficiencia de corriente y al potencial anódico alto debido a la presencia de azufre coloidal. Por otro lado, la producción específica presenta un aumento hasta el potencial de $-0,7\text{ V}$ y luego disminuye, representando ese valor el potencial de trabajo apropiado para maximizar la producción de azufre coloidal. Este comportamiento es consecuencia de la limpieza del cátodo por la generación de hidrógeno, la cual produce un efecto benéfico adicional al mejorar las condiciones de transferencia de materia, denominada convección inducida por burbujas.

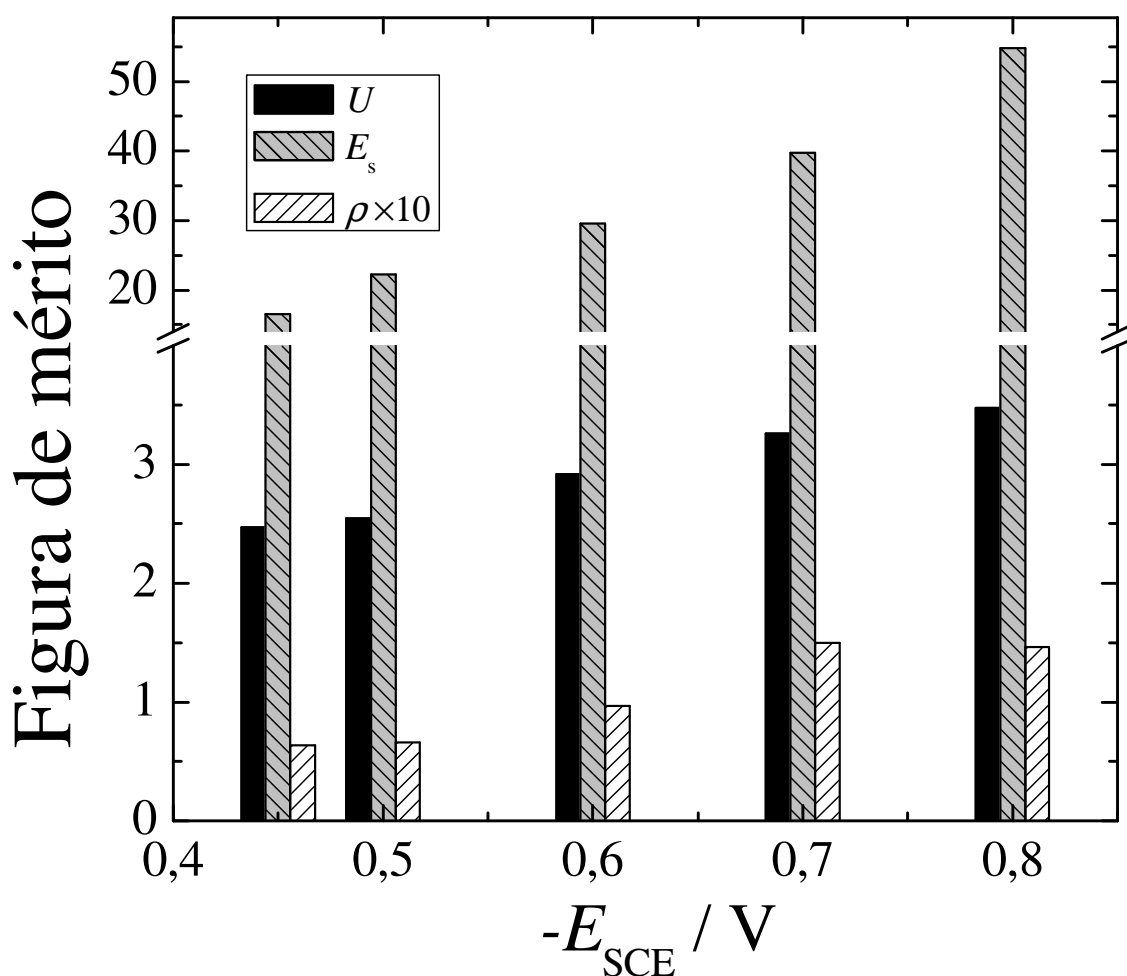


Figura 3.6. Figuras de mérito para la producción de azufre en función del potencial catódico aplicado para un electrodo de cilindro rotatorio de acero inoxidable 316 L. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Ánodo: platino. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; ρ , producción específica.

A partir del análisis anterior se presenta a $-0,7 \text{ V SCE}$ como un valor óptimo para el potencial catódico, siendo las figuras de mérito en ese caso: $3,26 \text{ V}$ el voltaje de celda promedio, $39,7 \text{ kW h kg}^{-1}$ el consumo energético específico y $0,15 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ la producción específica.

3.III Estudios sobre la influencia del azufre coloidal

Con el reactor de la Figura 3.1 se realizaron experimentos para evaluar la influencia del azufre coloidal sobre la evolución temporal de la corriente en el sistema sin dividir. Los materiales ensayados fueron grafito como material anódico y acero inoxidable como catódico.

Para los estudios de la parte anódica se utilizó como electrodo de trabajo central un cilindro de grafito grado 6503 Carbón Lorraine (Mersen, Buenos Aires) de 22 mm de diámetro y 39 mm de largo. El contraelectrodo colocado de manera concéntrica a 21 mm de distancia del electrodo central fue una helicoide construida a partir de un alambre de acero inoxidable 316 L, sus dimensiones fueron 160 cm de largo y 2,25 mm de diámetro. La línea continua de la Figura 3.7 representa la corriente en función del tiempo para un potencial anódico de 1,5 V SCE en una solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ a 30 °C y una velocidad de rotación de 500 rpm. Al finalizar el experimento se analizó la composición del electrolito mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP) encontrando 352 ppm de hierro, 81 ppm de níquel y 159 ppm de cromo, producidos por la corrosión del contraelectrodo contaminando el electrolito.

La evolución temporal de la corriente para un cilindro rotatorio de acero inoxidable 316 L, controlado potencioestáticamente a -0,45 V vs. SCE, se representa en la Figura 3.7. Como contraelectrodo fueron colocadas tres barras de grafito de base cuadrada de 10 mm y 120 mm de largo a 120°. La distancia entre el electrodo central y los ánodos fue de 19 mm.

En ambos experimentos se observa un decaimiento marcado de la corriente con el tiempo debido al bloqueo del área catódica y a la pasivación de la rama anódica. Para el caso anódico se determinó una conversión del 16 %, enfatizando que el cambio en la concentración del reactivo fue muy pequeño y la principal causa de la caída de la velocidad de reacción se debió al envenenamiento de la reacción anódica. A partir de lo discutido se demuestra la necesidad de implementar un reactor dividido para la producción de ácido sulfúrico, corroborando lo obtenido en los estudios fundamentales con el disco rotatorio declarados en el capítulo anterior.

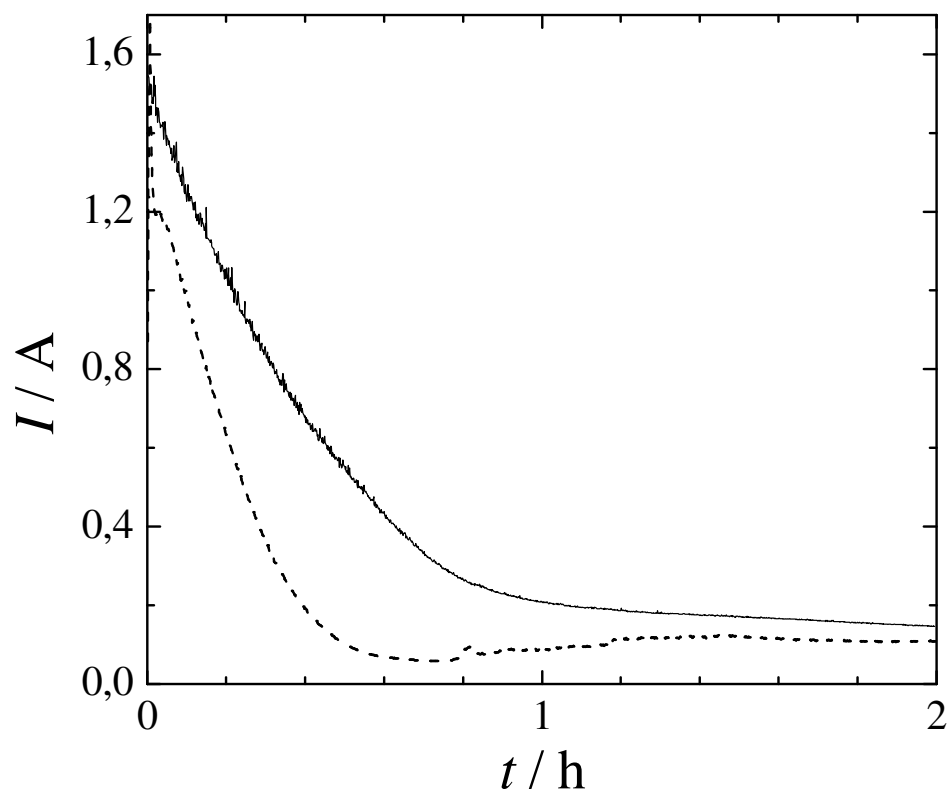


Figura 3.7. Corriente en función del tiempo para un reactor, sin separador, con electrodo cilíndrico rotatorio. $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Línea continua electrodo cilíndrico de grafito a $1,5 \text{ V SCE}$ con cátodo de acero inoxidable 316 L. Línea punteada electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable 316 L a $-0,45 \text{ V SCE}$ con ánodo de grafito.

3.IV Estudios de la reacción anódica

Con el objetivo de estudiar las características de la reacción anódica se utilizó un reactor dividido evitando así las interferencias producidas por la producción de azufre mencionadas anteriormente. El equipo utilizado se esquematiza en la Figura 3.8 (a).

El electrodo de trabajo estuvo constituido por un cilindro de grafito de Carbón Lorraine grado 6503 E, de 22 mm de diámetro y 44 mm de alto soportando una estructura tridimensional de carbón vítreo reticulado RVC 100 ppi o un fieltro de grafito GF-S4 de $0,3 \text{ mm}$, ambos provenientes de The Electrosynthesis Co., Inc. (Lancaster, NY, EEUU). En el primer caso, tres anillos de 22 mm de diámetro interior, 42 mm de diámetro exterior y $12,7 \text{ mm}$ de alto fueron colocados sobre el soporte cilíndrico de grafito para formar el electrodo tridimensional. En el segundo caso, el soporte fue

recubierto por una lámina de fieltro de grafito sujeta por un plástico helicoidal. Los materiales tridimensionales se fijaron con pintura de grafito, mejorando la conductividad de los electrodos.

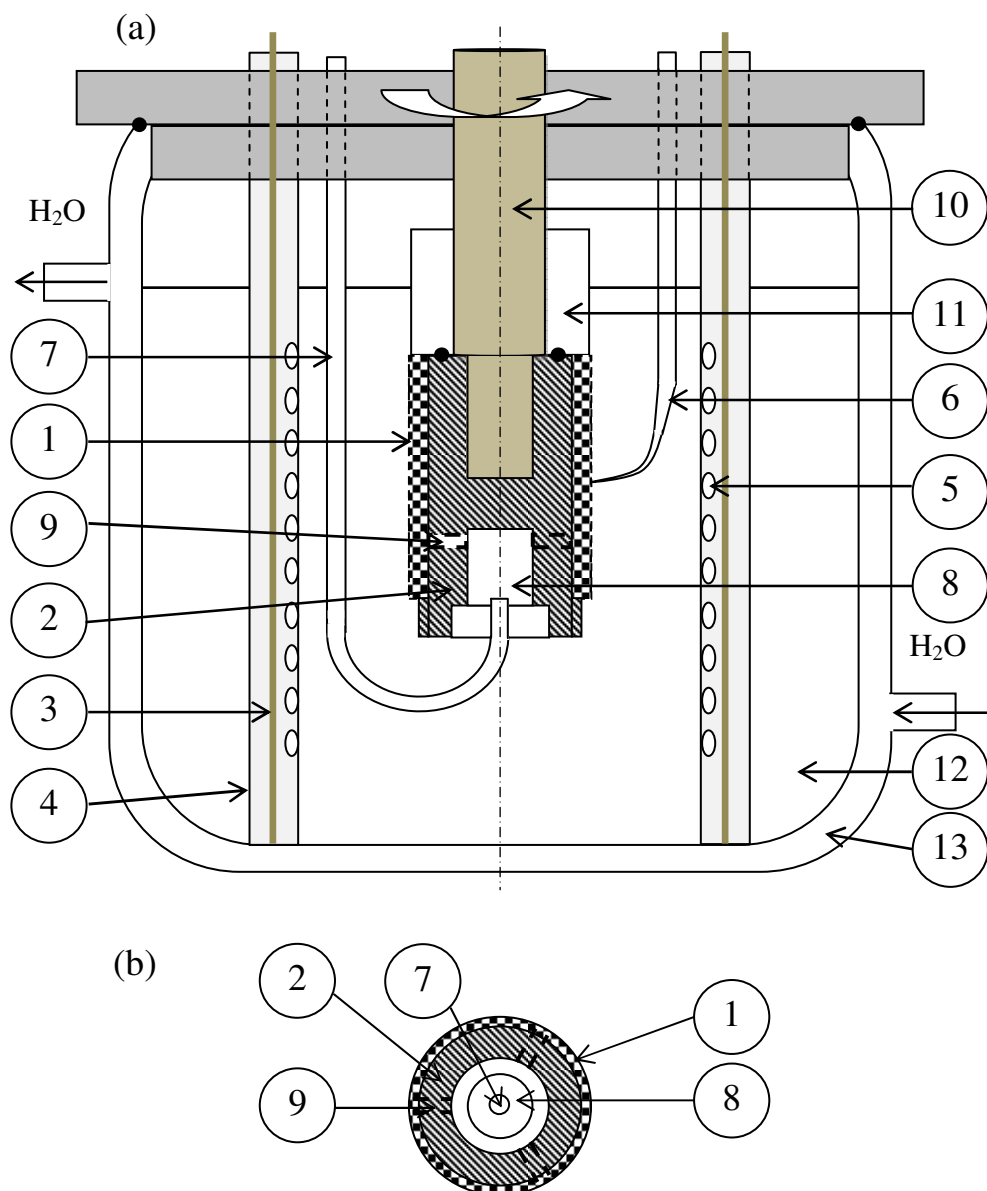


Figura 3.8. (a) Representación esquemática del reactor electroquímico con ánodo tridimensional. (b) Vista inferior del electrodo de trabajo. (1) Estructura tridimensional. (2) Soporte de grafito. (3) Contra electrodo. (4) Separador microporoso. (5) Ventana del separador. (6) Capilar Luggin. (7) Alimentación gaseosa. (8) Cámara de gases. (9) Canales distribuidores de gases. (10) Eje del electrodo. (11) Cilindro de teflón. (12) Contenedor de electrolito. (13) Camisa calefactora.

El reactor se alimentó con una mezcla gaseosa de 5% SO₂ y 95 % N₂ a 0,1 MPa inyectada directamente en la cámara interna del cilindro de grafito. Fue conectada por un tubo plástico a un orificio ubicado en su parte inferior, distribuyéndose dentro de los canales radiales maquinados simétricamente en el soporte, como se ilustra en la Figura 3.8 (b). De esta manera el flujo radial gas-líquido inducido por la fuerza centrífuga produjo un mezclado apropiado entre ambas fases. En consecuencia se consiguen dos ventajas con este tipo de arreglo: primero el reactivo se alimenta en el mismo lugar donde ocurre la reacción permitiendo a la concentración de dióxido de azufre permanecer constante y segundo la estructura del ánodo tridimensional es utilizada como distribuidor de gases.

Se trabajó en condiciones atmosféricas con caudales gaseosos de $4,17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y $13,89 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. La temperatura de la fase líquida se mantuvo en 30 °C. El electrolito consistió en una solución 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄ previamente saturada en SO₂ mediante una hora de burbujeo antes de cada experimento.

El caudal volumétrico de la fase líquida a través de la estructura tridimensional depende de la diferencia de presión entre la superficie interna y externa del electrodo provocada por la fuerza centrífuga. Para una configuración cilíndrica resulta [11]:

$$\Delta P = (r_e^2 - r_i^2) \frac{\delta \omega^2}{2} \quad (3.8)$$

Siendo r_e y r_i el radio externo e interno del electrodo tridimensional, ω la velocidad de rotación y δ la densidad de la solución, 1,029 kg dm⁻³. Esa diferencia de presión debe ser contrarrestada por la pérdida de carga de la estructura tridimensional acorde a la ecuación de Ergun [12]:

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{A_s}{6\varepsilon^3} \left(1,75 + \frac{25 A_s v}{u} \right) \delta u^2 \quad (3.9)$$

Donde u es la velocidad superficial de la fase líquida, ε la porosidad, A_s el área específica del material, 6700 m⁻¹ y v la viscosidad cinemática de la solución, $1,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Integrando la Ec.(3.9) y combinando con Ec.(3.8) se obtiene:

$$\frac{A_s}{3\epsilon^3} \left[\frac{0,4375 Q_l^2}{(\pi e)^2} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e} \right) + \frac{12,5 A_s \nu Q_l}{\pi e} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right) \right] - (r_e^2 - r_i^2) \omega^2 = 0 \quad (3.10)$$

Siendo e el espesor del electrodo y Q_l el caudal de la fase líquida. A partir de la Ec.(3.10), para una velocidad de rotación de 1000 rpm, resulta un caudal líquido de $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, tres órdenes de magnitud superior que el caudal gaseoso. Entonces, se espera que el comportamiento hidrodinámico del reactor, la transferencia de materia y la caída óhmica en la fase solución se vieran difícilmente influenciadas por la presencia de la fase gaseosa.

El compartimiento catódico consistió en 3 alambres de platino de 1 mm de diámetro y 120 mm de largo ubicados a 120°. Para impedir la llegada de azufre al ánodo fueron colocados dentro de separadores cilíndricos fabricados en PVC microporoso con un diámetro externo de 22 mm, evitando así el ingreso de azufre al anolito.

El espacio entre la superficie exterior del electrodo central y los separadores fue de 20 mm. Además, como los cátodos fueron ubicados en forma simétrica y concéntrica y se trabajó en condiciones limitadas por la transferencia de materia se puede asumir una distribución de corriente terciaria uniforme.

Mediante un tercer electrodo de calomel saturado conectado a un capilar Luggin, ubicado en la región media de la superficie externa del electrodo, se adquirieron los valores del potencial anódico a lo largo del tiempo de experimentación.

Los experimentos con los electrodos tridimensionales fueron realizados de manera galvanostática monitoreando la evolución temporal del voltaje de celda y el potencial anódico. Al finalizarlos se separó una alícuota del anolito y se determinó titulando con NaOH y fenolftaleína la cantidad de ácido sulfúrico producida [13], eliminando previamente el SO_2 remanente mediante el burbujeo de nitrógeno.

Con el soporte de grafito fueron realizados los experimentos representados en la Figura 3.9, donde se adquirió la corriente en función del tiempo a dos velocidades de rotación, manteniendo constante el potencial anódico en un valor de 1,5 V vs. SCE. La eficiencia de corriente para la producción de ácido sulfúrico fue de 99,6 % y 92 % para las velocidades de rotación de 500 rpm y 1000 rpm, corroborando la reacción de oxidación de SO_2 a H_2SO_4 como reacción principal, propuesta en el capítulo anterior.

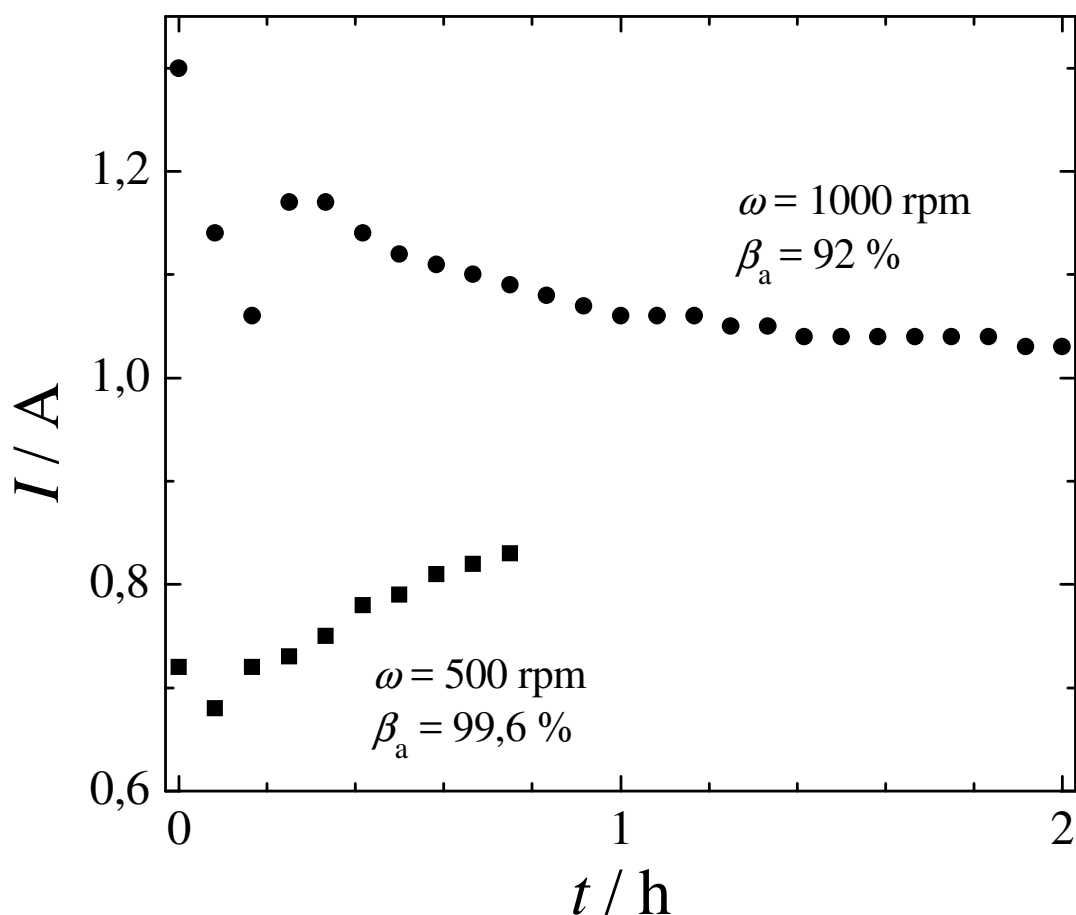


Figura 3.9. Corriente en función del tiempo para el soporte de grafito sin la estructura tridimensional. Reactivo gaseoso: 5 % SO_2 y 95 % N_2 . Electrolito soporte: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . $E_{\text{SCE}} = 1,5 \text{ V}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. $Q_g = 4,17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

La eficiencia de corriente en función de la corriente para el carbón vítreo reticulado y el fieltro de grafito se encuentran representadas en la Figura 3.10. Se visualiza que para altos valores de corriente el fieltro de grafito presenta mejor desempeño que el RVC 100 manteniendo la eficiencia de corriente en valores aceptables. El potencial anódico del fieltro de grafito en función del tiempo se representa en la figura 3.11, se observan para corrientes mayores de 4 A valores superiores a los 1,5 V permitiendo la generación de oxígeno como reacción secundaria, explicando el decaimiento de la eficiencia de corriente de la Figura 3.10. Además comparando la Figura 3.9 y la Figura 3.11 se aprecia un aumento de la corriente drenada por el electrodo tridimensional tres veces mayor a la del soporte de grafito, aun así el valor debió ser mayor por su elevada área específica. Estos resultados pueden deberse a

que no toda el área del fieltro fue aprovechada, probablemente por la resistencia de contacto con el soporte o entre sus fibras.

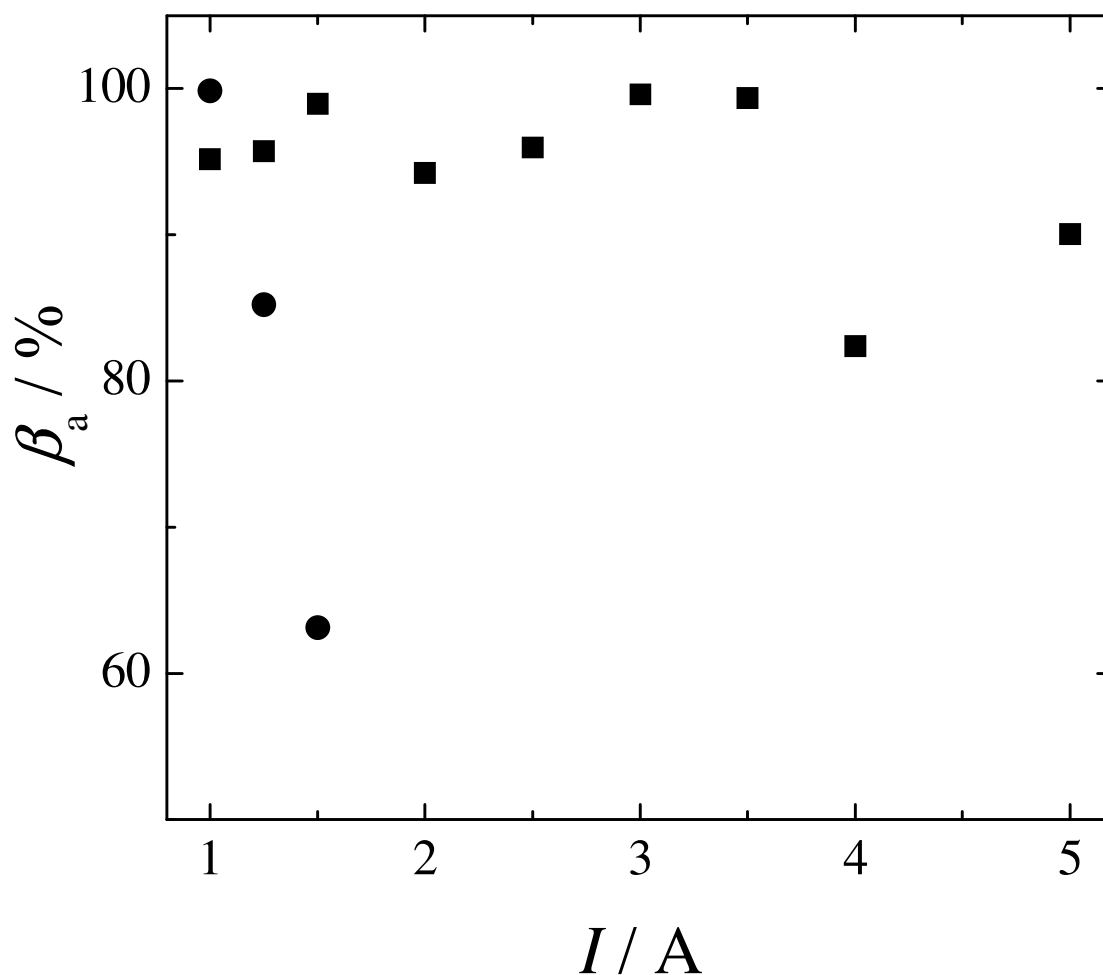


Figura 3.10. Eficiencia de corriente para la oxidación de dióxido de azufre a ácido sulfúrico. (■) GF-S4. (●) RVC 100 ppi. Reactivo: 5 % SO_2 diluido en nitrógeno en 0,5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 como electrolito soporte. $t = 2$ h. $\omega = 1000$ rpm. $T = 30$ °C.

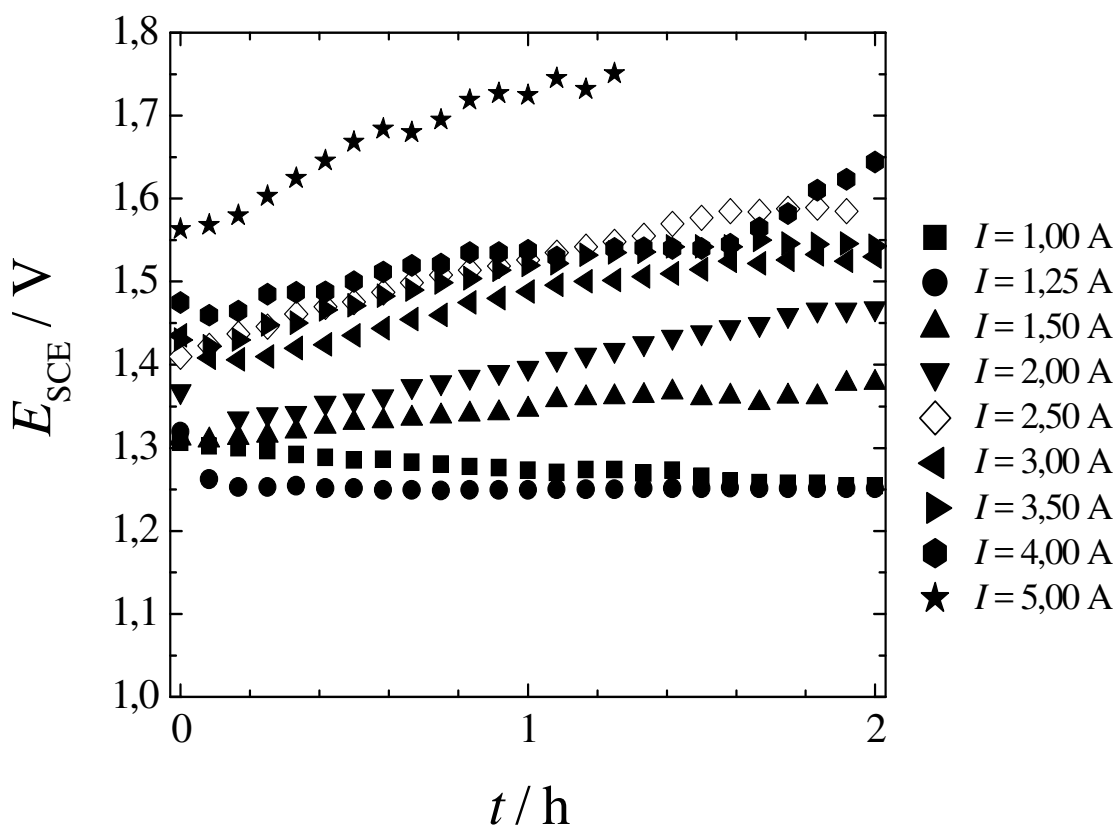


Figura 3.11. Potencial anódico en función del tiempo para el fieltro de grafito GF-S4 como material de electrodo. Reactivo gaseoso: 5 % SO_2 y 95 % N_2 . Electrolito soporte: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . $t = 2 \text{ h}$. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 3.12 esquematiza el cambio en la concentración de ácido sulfúrico en función de la corriente para GF-S4 en las condiciones informadas en los experimentos de la Figura 3.10. El caudal volumétrico gaseoso fue incrementado a medida que se aumentó la corriente para mantener el reactivo en exceso. La línea punteada de la Figura 3.12 simboliza el caudal gaseoso y el número en cada punto representa la conversión de SO_2 . Comparando la Figura 3.10 y la Figura 3.12 se deduce que utilizando un electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional como ánodo con un flujo bifásico inducido por la fuerza centrífuga es posible oxidar SO_2 con eficiencias de corriente cercanas al 100 %.

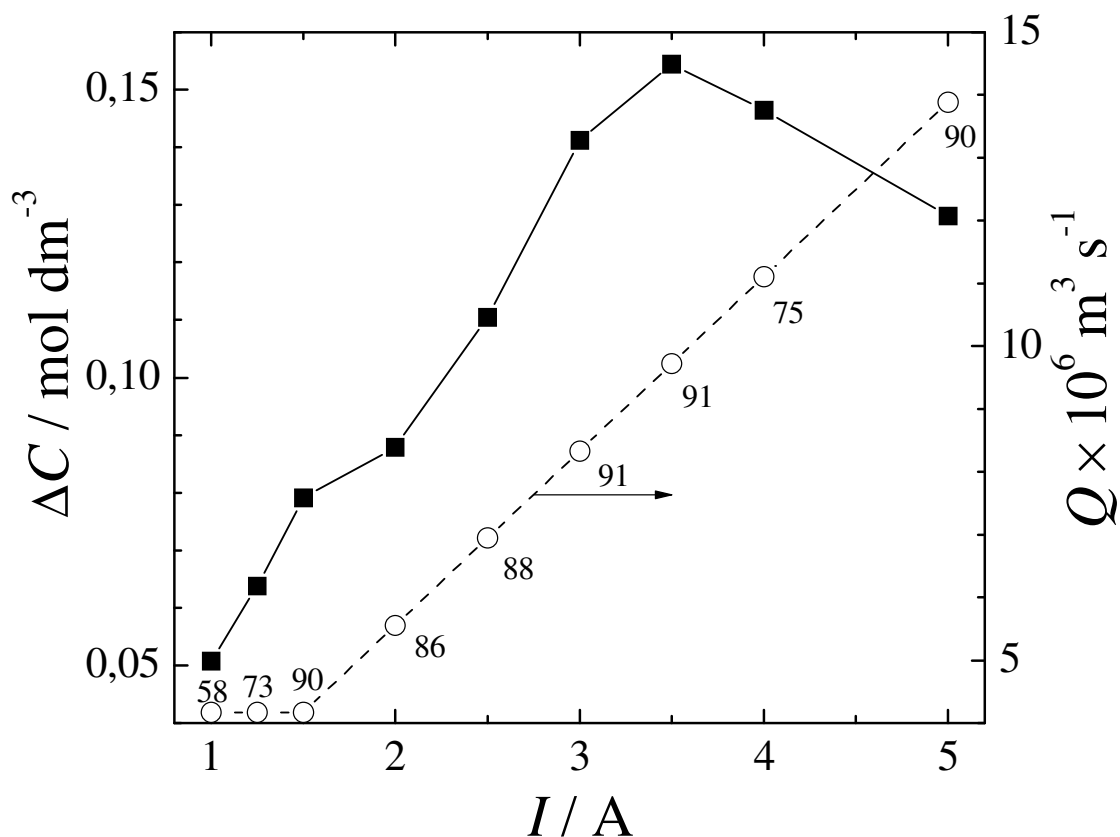


Figura 3.12. Cambio de la concentración de ácido sulfúrico en función de la corriente para GF-S4 como material anódico. (○) y línea punteada: caudal volumétrico de gases burbujeado dentro del reactor, el número de cada punto representa la conversión de dióxido de azufre. Sistema gaseoso: 5 % SO_2 y 95 % N_2 . Electrolito soporte: 0,5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 . $t = 2$ h. $\omega = 1000$ rpm. $T = 30$ °C.

Las figuras de mérito para el reactor en función de la densidad de corriente macrocinética, i_b , definida como la relación entre la corriente y la superficie externa del electrodo tridimensional se informan en la Figura 3.13. Los resultados informados corresponden a experimentos con un potencial anódico menor a 1,5 V para evitar la generación de oxígeno como reacción secundaria. Como es de esperar el voltaje de celda y la producción específica aumentan con el incremento de la corriente. Además un valor de densidad de corriente macrocinética de 100 mA cm^{-2} podría ser adoptado para la operación del reactor debido que presenta una producción específica máxima con un valor de $7,58 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un consumo energético específico de $2,86 \text{ kWh kg}^{-1}$, ambos para la producción de ácido sulfúrico. En estas condiciones el voltaje de celda promedio fue 5,18 V, 99,4 % la eficiencia de corriente y 91 % la conversión de dióxido de azufre.

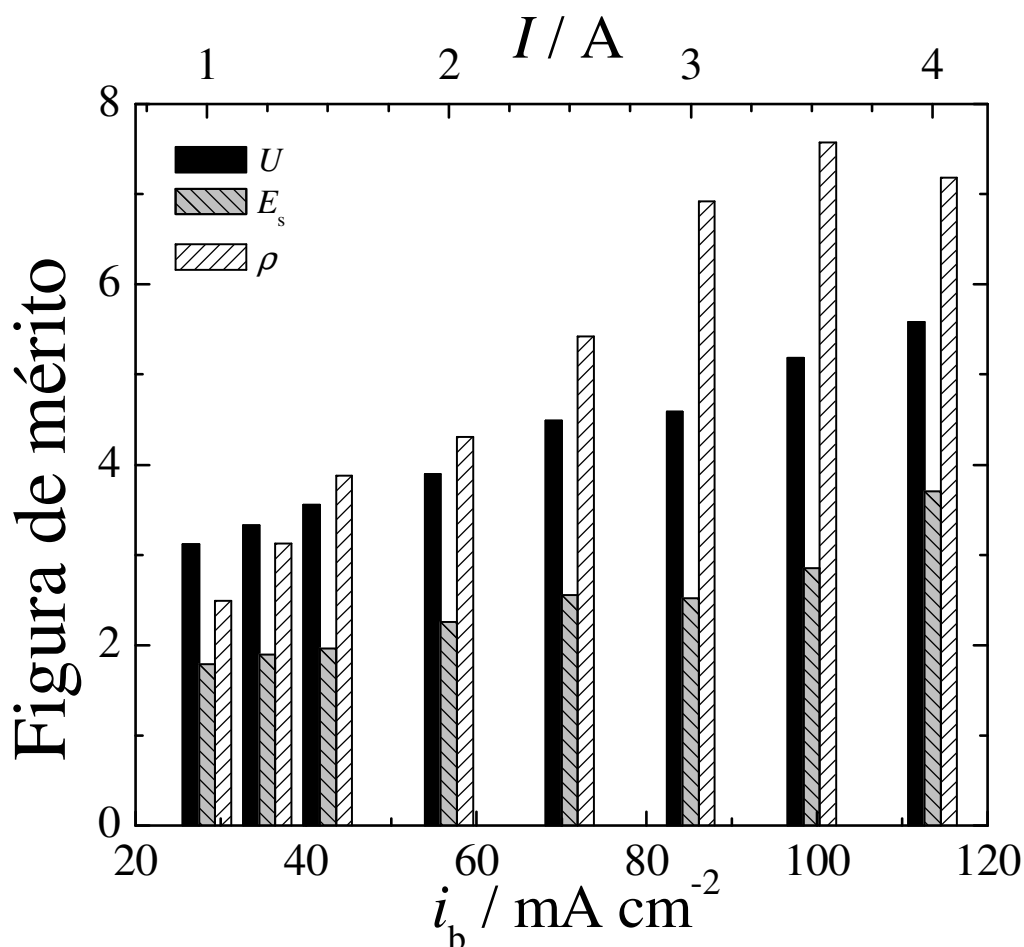


Figura 3.13. Figuras de mérito en función de la corriente macrocinética para la producción de ácido sulfúrico. Sistema gaseoso: 5 % SO_2 y 95 % N_2 . Electrolito soporte: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . $t = 2 \text{ h}$. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; ρ , producción específica.

3.V Conclusiones

- La conversión de SO_2 puede ser realizada tanto en el ánodo como en el cátodo para obtener ácido sulfúrico y azufre coloidal, respectivamente.
- Es necesario un potencial anódico menor a $1,5 \text{ V SCE}$ sobre un electrodo de grafito grado 6503 Carbón Lorraine y un potencial catódico de $-0,7 \text{ V SCE}$ para el cátodo de acero inoxidable 316 L.

- Es fundamental utilizar un reactor dividido para evitar la pasivación del ánodo por el azufre producido catódicamente, en este caso un separador de PVC microporoso resultó ser adecuado.
- Con el objetivo de mantener los valores de corriente altos debe removerse el azufre formado en la superficie catódica. Para ello es conveniente el uso de paletas rascadoras o esto puede lograrse mediante la generación de hidrógeno como reacción secundaria. Esta última alternativa es contrarrestada por la disminución del rendimiento de corriente para la producción de azufre coloidal.
- Un reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio funcionando ya sea como ánodo o como cátodo presentó un desempeño apropiado para la transformación de SO_2 en sustancias útiles.

3.VI Referencias

- [1] D.R. Gabe, The rotating cylinder electrode, *Journal of Applied Electrochemistry* 4 (1974) 91.
- [2] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 101 (1954) 306.
- [3] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh, The rotating cylinder electrode: its continued development and application, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 759.
- [4] F. Holland, The development of the Eco-Cell process, *Chemistry and Industry* (1978) 453.
- [5] D. Pletcher, F. Walsh, J. GENDER, N. Weinberg, *Electrochemistry for a cleaner Environment*, ed. JD Genders e NL Weinberg. The Electrosynthesis Co., Buffalo, N. Y (1992).
- [6] H.E. Morris, R.E. Lacombe, W.H. Lane, Quantitative determination of elemental sulfur in aromatic hydrocarbons, *Analytical Chemistry* 20 (1948) 1037.
- [7] C. Oloman, The preparation of dithionites by the electrolytic reduction of sulfur dioxide in water, *Journal of the Electrochemical Society* 117 (1970) 1604.
- [8] C. Oloman, B. Lee, W. Leyten, Electrosynthesis of sodium dithionite in a trickle-bed reactor, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 68 (1990) 1004.
- [9] G.H. Kelsall, I. Thompson, Redox chemistry of H₂S oxidation in the British Gas Stretford Process Part I: Thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 279.
- [10] F. Feigl, V. Anger, *Spot tests in inorganic analysis*, Elsevier Pub. Co., 1972.
- [11] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*, McGraw Hill, 2005.
- [12] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd edition, John Wiley & Son, New York, 2002.
- [13] Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 1989.

CAPÍTULO 4

ELIMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE Y PRODUCCIÓN
DE AZUFRE COLOIDAL EN UN REACTOR
ELECTROQUÍMICO CON ELECTRODOS PLANOS
PARALELOS

Capítulo 4: Eliminación de dióxido de azufre y producción de azufre coloidal en un reactor electroquímico con electrodos planos paralelos.

4.I Introducción

En el capítulo 2, los experimentos realizados con un electrodo de disco rotatorio demostraron que para un cátodo de acero inoxidable 316 L a un potencial de -0,5 V, vs. SCE, la reducción de dióxido de azufre disuelto en H_2SO_4 es controlada por transferencia de materia bajo condiciones de corriente límite, a potenciales más negativos se produce la formación de hidrógeno decayendo la eficiencia de corriente para la producción de azufre. En contraparte, la generación de hidrógeno presenta dos efectos beneficiosos dados por el aumento de la transferencia de materia por convección inducida por burbujas y por facilitar el desprendimiento de la capa de azufre que cubre al cátodo. La alta densidad de corriente y el estrecho rango de potenciales donde se observa la corriente límite sugieren que esta reacción se puede llevar a cabo en reactores con un cátodo bi-dimensional. Asimismo, a un potencial de 1,5 V, vs. SCE, el grafito posibilita la oxidación anódica de dióxido de azufre a ácido sulfúrico en corriente límite sin generación de oxígeno como reacción secundaria.

En el capítulo 3 utilizando un reactor de cilindro rotatorio fue posible confirmar el uso de acero inoxidable 316 L como material de electrodo catódico, estable en los tiempos de reacción examinados. Además, se obtuvo las figuras de mérito para poder orientar las condiciones de operación.

Considerando los resultados anteriores se planteó un aumento en la escala de trabajo, tratando un volumen superior de electrolito y utilizando un equipo con una mayor superficie electroactiva. Por ello se optó por un reactor de placas paralelas del tipo filtro prensa.

Los reactores con electrodos planos paralelos son la configuración más utilizada en la práctica industrial por su versatilidad, siendo aplicados en la mayoría de los procesos electroquímicos de producción de sustancias o tratamiento de efluentes [1]. En muchos casos la reacción de interés se encuentra controlada por la transferencia de materia por lo que han surgido una serie de estrategias para mejorar el desempeño de estos equipos. Una alternativa es colocar promotores de turbulencia obstaculizando el flujo de electrolito para perturbar los perfiles hidrodinámicos [1-3]. En este caso las condiciones de la transferencia de materia dependen fundamentalmente de sus

parámetros geométricos [4]. El uso de promotores de turbulencia uniformiza la distribución de corriente, pero incrementa la caída de presión lo largo del reactor [5] y reduce la superficie de los electrodos en los puntos donde se apoyan. Además son capaces de alterar la distribución de tiempos de residencia en el equipo [6] y, dependiendo del tipo de promotor, pueden producir canalizaciones preferenciales generando un bypass [7]. Otra alternativa es aumentar la rugosidad de los electrodos incrementando su área específica [8] y el coeficiente de transferencia de materia, aunque Sedahmed y Shemilt [9] informaron una influencia insignificante en condiciones de flujo laminar. Una tercera opción es la incorporación de una fase gaseosa o su generación directa sobre la superficie electroactiva. En este último caso se incrementa el coeficiente de transferencia de materia debido a la ruptura de la capa límite y se denomina convección inducida por burbujas [10]. En contrapartida esta alternativa produce un incremento en la caída óhmica del espacio interelectrodo [11] y modifica la distribución de corriente en la superficie de los electrodos [12, 13]. El uso de electrodos arrugados sumado a la convección inducida por la generación de gases mejora las condiciones de transferencia de materia. Sin embargo, en la presencia de promotores de turbulencia la influencia de la fase gaseosa es despreciable [14]. Finalmente, una estrategia diferente para mejorar el desempeño del reactor es cambiar la geometría del conducto de flujo hacia un canal convergente, generando un desorden en los perfiles de velocidad para provocar variaciones en los coeficientes de transferencia de materia locales [15]. Esta estrategia se justifica dado que el coeficiente de transferencia de materia local, en un reactor convencional [16], posee altos valores a la entrada y decae fuertemente en la dirección axial. En flujo convergente, la sección transversal de flujo de electrolito es disminuida en forma continua a lo largo del equipo, ocasionando un incremento en la velocidad que aumenta el coeficiente global de transferencia de materia entre un 10 % a un 60 %, dependiendo de las condiciones operativas, y al mismo tiempo vuelve más uniforme la distribución del coeficiente local. Esta propuesta también presenta facilidad constructiva y el área de los electrodos es completamente activa. Por ello se planteó el estudio de esta geometría para el tratamiento de SO_2 en condiciones de corriente límite.

4.II Equipo experimental

El cuerpo del reactor se construyó en acrílico, las dimensiones para ambos electrodos fueron 100 mm de ancho y 270 mm de largo. El arreglo experimental se muestra en la Fig. 4.1. El cátodo consistió en una lámina de 0,5 mm de acero inoxidable 316 y el ánodo fue un bloque de grafito grado 6503 Carbone Lorraine (Mersen, Buenos Aires, Argentina) de 15 mm de espesor, cubierto con un fieltro de grafito de 0,3 mm de espesor GF-S4 provisto por The Electrosynthesis Company (Lancaster, NY, USA), con el objetivo de incrementar la superficie anódica. Catolito y anolito se separaron mediante una lámina microporosa de polietileno (Daramic Industrial CL, Charlotte, NC, USA) con una porosidad del 58 % y un espesor de 0,4 mm, para evitar la interferencia en la reacción anódica del azufre producido en el cátodo. Se colocaron mallas de plástico desplegado como promotores de turbulencia sobre los electrodos para aumentar la transferencia de materia en el reactor. En el compartimiento anódico se usaron las mallas MPD1 y en el catódico las MPD2, los parámetros geométricos de ambas se informan en la Tabla 4.1. El espacio interelectrodo estuvo determinado por una junta de goma de 2 mm en cada compartimiento, resultando 4 mm en total. Se utilizaron dos barras de cobre soldadas lateralmente a la plancha de acero inoxidable para realizar la conexión eléctrica catódica y tres bulones de acero inoxidable roscados a la parte trasera del grafito para la anódica. Mediante un potencióstato-galvanostato (Wenking HP96-20) se controló el potencial catódico contra un electrodo de calomel saturado el cual estuvo en contacto con el catolito a través de una sonda nasogástrica, que operó como capilar Haber-Luggin ubicado en la región media del cátodo. La geometría del canal convergente fue 54,3 mm de ancho en el ingreso y de 33 mm para la salida resultando un área de trabajo de $235,7 \text{ cm}^2$. El diseño permitió alimentar el equipo como indican las flechas rojas de la Figura 4.1(a). La solución ingresó a través del distribuidor de flujo de la Figura 4.1(b) al compartimiento anódico dividido por el canal convergente central y distribuyéndose en el extremo opuesto por la cámara de la Figura 4.1(c). Posteriormente el electrolito pudo acceder al compartimiento catódico a través de un orificio en el separador circulando de manera similar a la del anolito. De esta manera el azufre producido no estuvo en contacto con la superficie anódica.

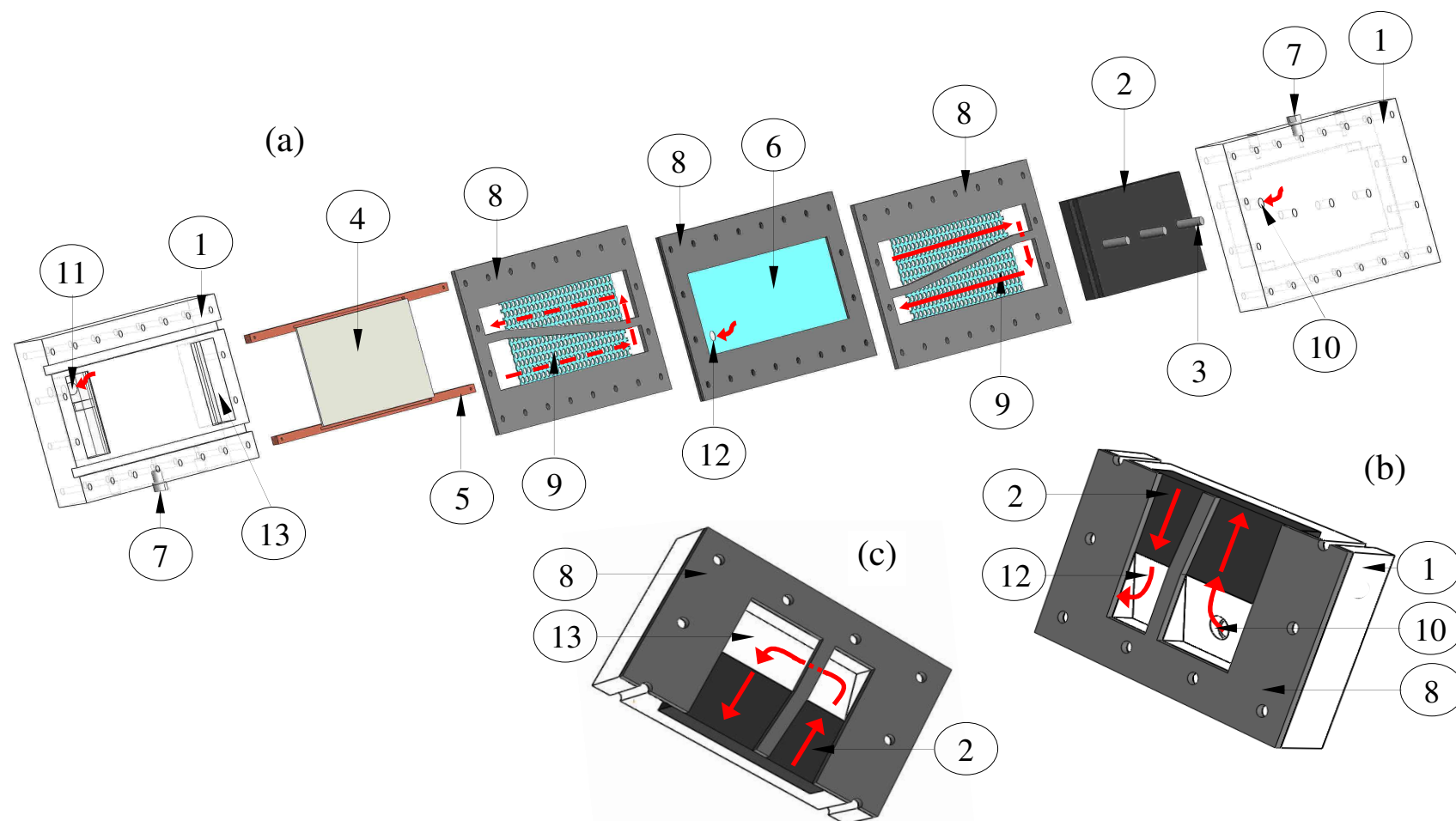


Figura 4.1. (a) Representación esquemática del reactor electroquímico de placas paralelas con flujo convergente. (b) Cámara de alimentación del compartimiento anódico. (c) Cámaras de distribución de electrolito al final de cada compartimiento. (1) Marcos. (2) Ánodo. (3) Conectores de corriente anódicos. (4) Cátodo. (5) Conectores de corriente catódicos. (6) Separador. (7) Conexión para capilares Luggin. (8) Juntas. (9) Mallas plásticas. (10) Ingreso de electrolito. (11) Egreso de electrolito. (12) Conexión entre el compartimiento anódico y catódico para el electrolito por un agujero en el separador. (13) cámaras de distribución de electrolito. Flechas continuas: Flujo de electrolito en el compartimiento anódico. Flechas quebradas: Flujo de electrolito en el compartimiento catódico.

Tabla 4.1 Parámetros geométricos de los promotores de turbulencia.

Parámetros característicos de las mallas de plástico desplegado (MPD)	MPD1	MPD2
Diagonal mayor, / mm	21	16,2
Diagonal menor, / mm	5,5	11,5
Apertura mayor de malla, / mm	12,5	11,0
Apertura menor de malla, / mm	3	9,5
Espesor, / mm	1,2	0,5
Espesor aparente, (1 lámina) / mm	2,4	1,2
Espesor del nervio, / mm	1,8	1,0
Área específica, / m ⁻¹	1015	571
Porosidad, ϵ	0,67	0,85

Para mejorar el comportamiento fluidodinámico del reactor se colocaron las mallas plásticas MPD1 en los distribuidores de flujo, con sección transversal triangular, ubicados en la entrada y salida de cada canal convergente evitando de esta manera zonas estancas. El ordenamiento de las mallas y la ubicación entre los canales convergentes se visualiza en la Figura 4.2.

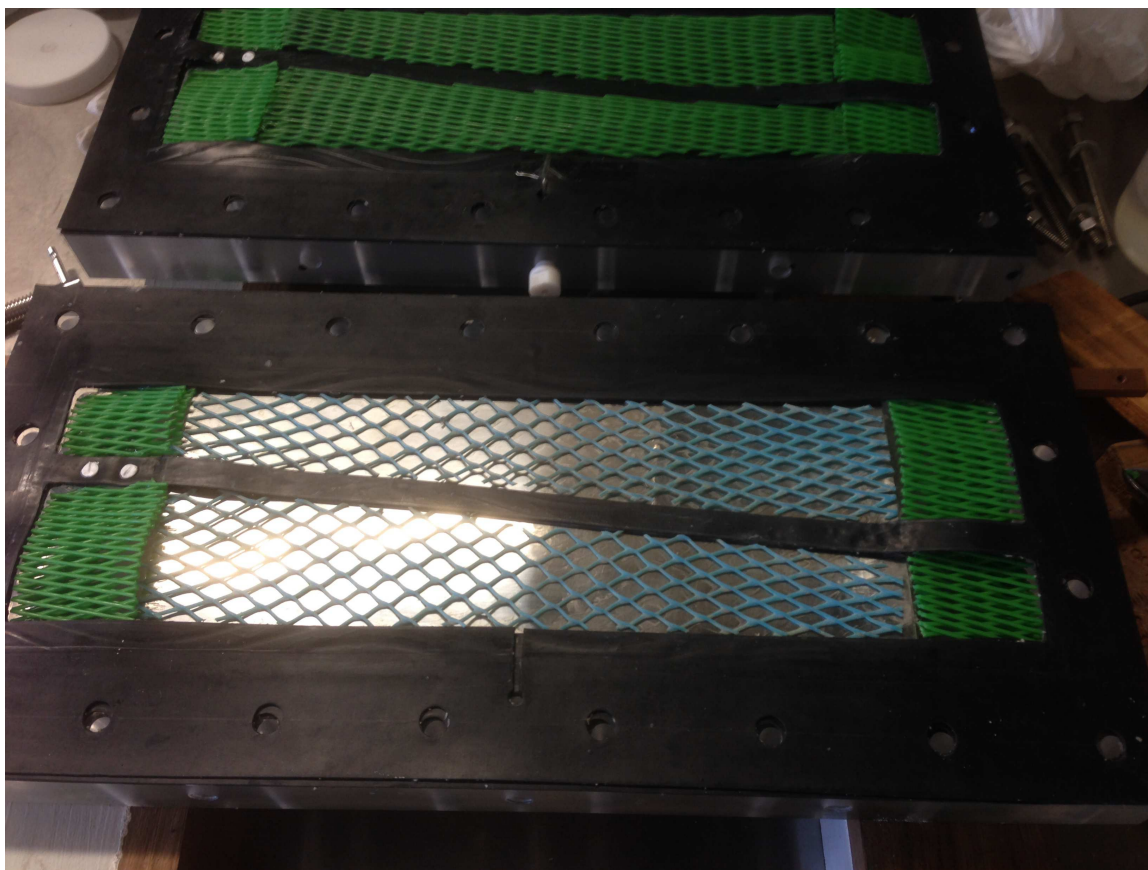
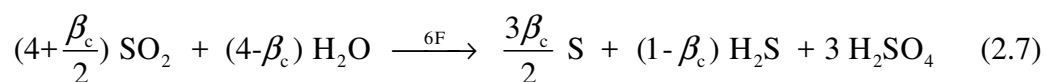


Figura 4.2. Fotografía del compartimiento anódico y catódico del reactor.

El equipo contó con el sistema hidráulico representado en el Figura 4.3. La solución de trabajo se almacenó en un reservorio plástico de 50 litros, regulando su temperatura mediante un serpentín de vidrio sumergido en el interior conectado a un baño termostatzado. Se alimentó al reactor con una bomba centrífuga de ½ HP seguida por un caudalímetro del tipo rotámetro, la conexión hidráulica posibilitó trabajar en circuito cerrado facilitando la puesta en marcha antes de comenzar cada experimento, es decir homogeneizando la temperatura del sistema e inundando por completo al reactor. Al conectar la corriente se produjeron azufre y ácido sulfúrico según:



En el momento inicial se interrumpió el reciclo colectando los productos en un reservorio vacío ubicado a la salida del reactor. El azufre producido se dejó decantar y

se separó del sobrenadante para cuantificarlo mediante la técnica volumétrica descrita en el capítulo 3.

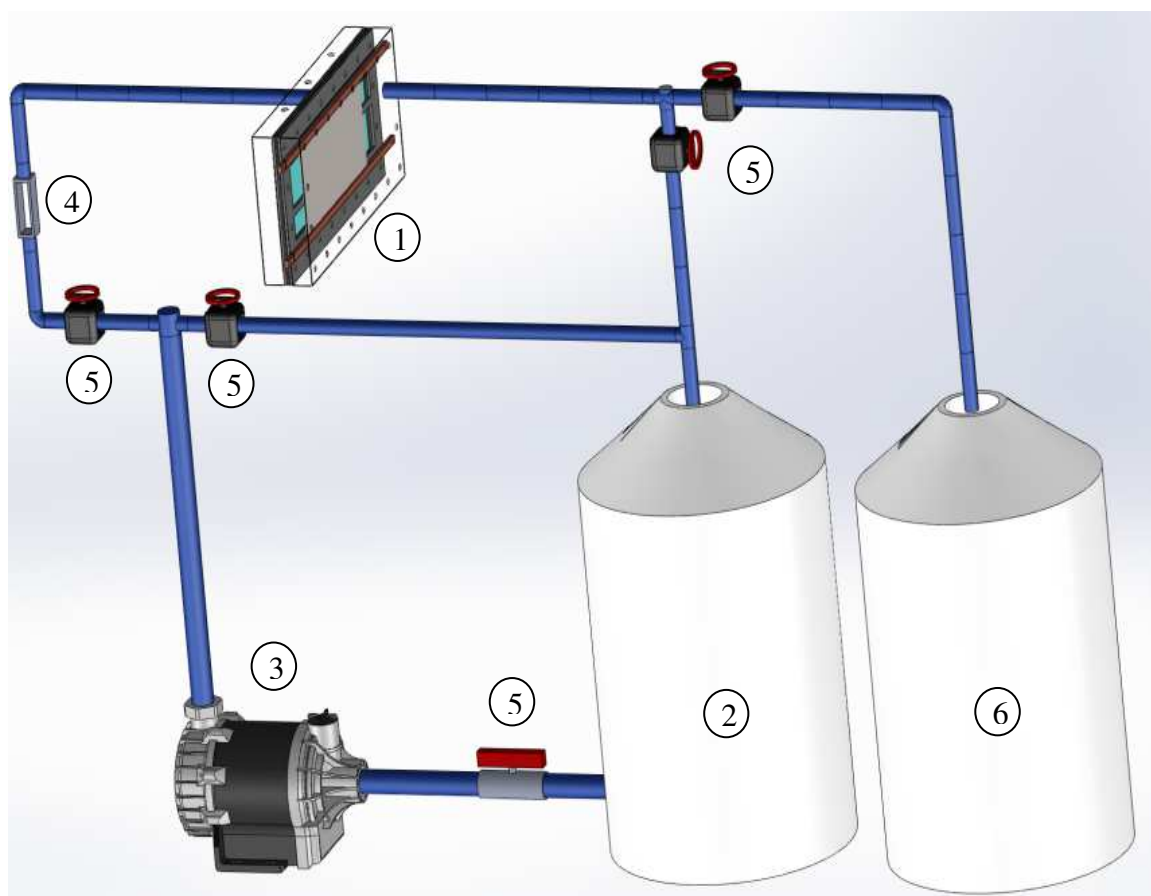


Figura 4.3. Circuito hidráulico para los experimentos con el reactor de placas paralelas. (1) Reactor electroquímico. (2) Reservorio de reactivos. (3) Bomba centrífuga. (4) Rotámetro. (5) Válvulas. (6) Reservorio de productos.

4.III Estudios sobre la distribución de tiempos de residencia

El reactor utilizado posee una geometría constructiva particular, la cual sumada al uso de promotores de turbulencia podría presentar problemas en su comportamiento hidrodinámico. Esto resultaría en zonas estancas u otras en donde parte del fluido circula preferencialmente, afectando el buen desempeño del reactor.

La caracterización fluidodinámica del equipo se llevó a cabo por medio de la técnica estímulo-respuesta propuesta por Danckwerts [17]. Consistió en estimular al reactor, en ausencia de reacción química, mediante la inyección de un trazador a la

entrada del equipo y medir la respuesta a la salida, representada como concentración normalizada, curva E :

$$E(t) = \frac{c(t,1)}{\int_0^{\infty} c(t, 1) d(t/t_{\text{medio}})} \quad (4.1)$$

Siendo $c(t,1)$ la concentración medida a la salida del equipo, t el tiempo y t_{medio} calculado de la siguiente manera:

$$t_{\text{medio}} = \frac{\int_0^{\infty} tc(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (4.2)$$

La respuesta obtenida se correlacionó mediante el modelo de dispersión axial, Ec.(4.3), que usualmente representa al comportamiento no ideal de estas unidades [7].

$$E = \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi\tau^3}} e^{-\left[\frac{\text{Pe}(1-\tau)^2}{4\tau}\right]} \quad (4.3)$$

Siendo Pe el número de Péclet, utilizado como parámetro global para evaluar el grado de dispersión existente en el equipo, definido como:

$$\text{Pe} = \frac{u_{\text{medio}}L}{\varepsilon D_L} \quad (4.4)$$

donde u_{medio} es la velocidad promedio en el reactor, D_L el coeficiente de dispersión, L la longitud del electrodo, τ el tiempo adimensional y ε la porosidad. El tiempo adimensional se expresa como:

$$\tau = \frac{t}{t_{\text{medio}}} \quad (4.5)$$

Para realizar estos experimentos se utilizó agua corriente como solución de trabajo. Como estímulo se empleó un pulso de concentración a partir de la inyección manual de 1 cm³ de solución 30 %w NaOH en una unión T ubicada en la entrada del equipo. La respuesta a la salida se midió con una celda de conductividad montada en otra unión T, la misma se conectó a una placa adquisidora de datos desarrollada por el grupo de trabajo [18], obteniendo las curvas de conductividad en función del tiempo. Se comprobó la existencia de una relación lineal entre la concentración y la conductividad en el rango de trabajo. El reactor estuvo dentro del circuito hidráulico representando en la Figura 4.3 trabajando sin reciclo, impidiendo así la presencia del trazador en la solución de trabajo para evitar errores de medición.

La Figura 4.4 representa la distribución de tiempos de residencia para distintos caudales. La línea continua corresponde a los resultados de cinco experimentos independientes y la línea quebrada a la correlación mediante la Ec.(4.3), utilizando el número de Pe como parámetro de ajuste. Para cuantificar el grado de ajuste fue implementado el error cuadrático medio, ECM, definido como:

$$ECM = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{E_i^{exp}}{E_{medio}^{exp}} (E_i^{teo} - E_i^{exp})^2 \quad (4.6)$$

Donde N es el número de datos experimentales y los superíndices “exp” y “teo” representan los valores experimentales y teóricos, respectivamente. La evaluación del error cuadrático medio fue afectada por un factor de peso dado por el término que antecede al paréntesis en la Ec.(4.6).

En todos los casos se observa un único pico, próximo al tiempo adimensional unitario, sin hombros o picos secundarios, ni tampoco colas pronunciadas. Todo ello indica un comportamiento hidrodinámico aceptable para el reactor, sin mostrar cortocircuitos en el flujo o zonas estancas en su interior. Así, queda validado el diseño hidrodinámico del equipo, siendo evaluado nuevamente previo a cada experimento. Por otra parte, la Figura 4.3 revela una adecuada correlación de los datos experimentales con la Ec.(4.3), dando números de Péclet mayores a 20 en el rango de caudales ensayado. Estos altos valores de Pe, en primer lugar aprueban la correlación mediante la Ec.(4.3), válida para $Pe > 10$ [7], y adicionalmente permiten la utilización del modelo de

flujo pistón como una aproximación aceptable para representar al reactor con flujo convergente, sin necesidad de tratamientos matemáticos más complejos como el modelo de dispersión axial.

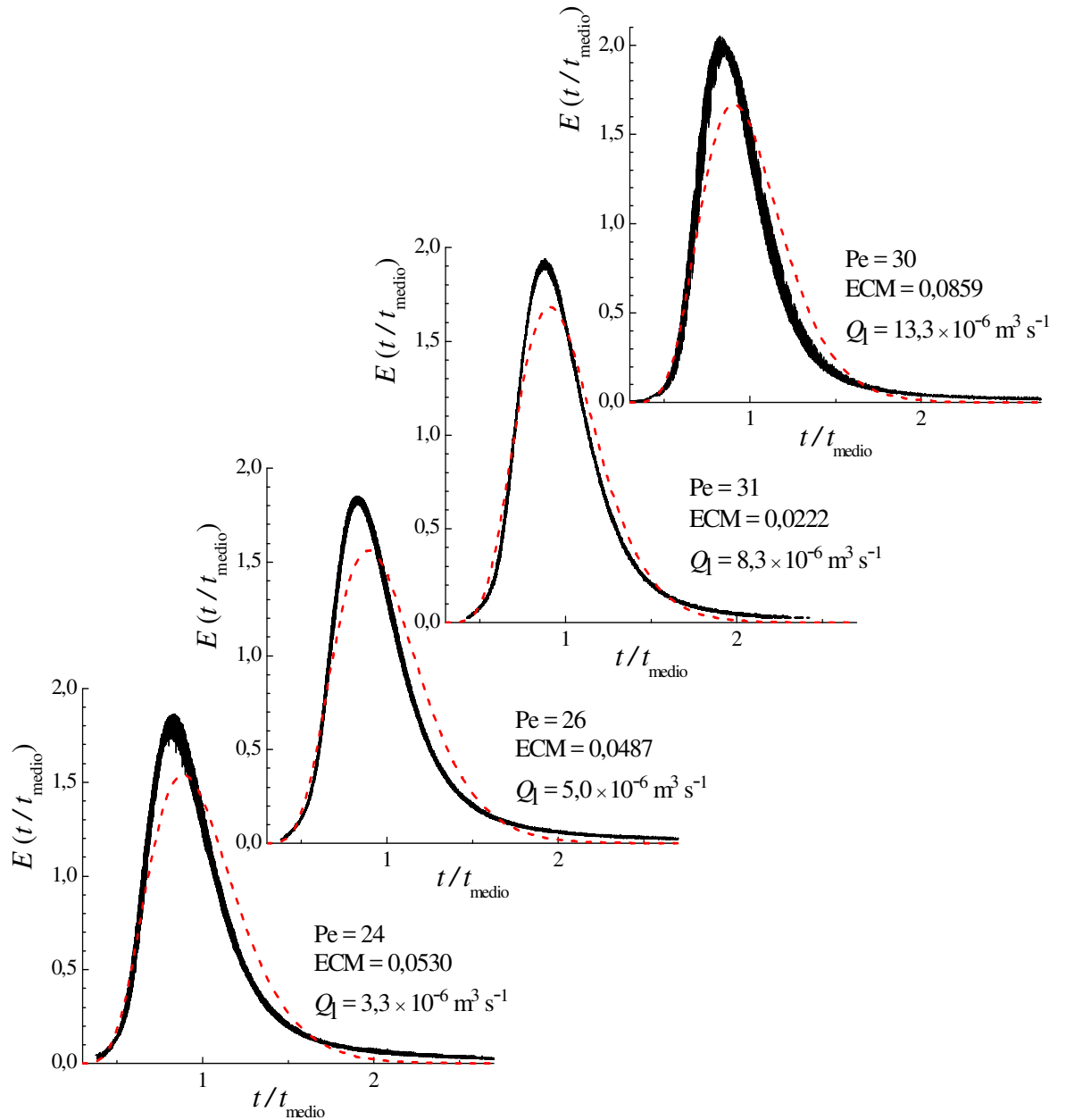


Figura 4.4. Comparación de la distribución de tiempos de residencia experimental y teórica. Línea continua: experimental. Línea quebrada: teórica acorde a Ec.(4.3).

4.IV Modelado matemático

Asumiendo el modelo de flujo pistón en el canal convergente, el balance de materia resulta:

$$dc = \frac{k_{m,y} c}{Q_1} dS \quad (4.7)$$

Donde c es la concentración, Q_1 el caudal y $k_{m,y}$ el coeficiente de transferencia de materia local, que depende de la posición a lo largo del electrodo [16]. Para simplificar la resolución, se utiliza el coeficiente de transferencia de materia global k_m .

El área del electrodo, S , está dada por:

$$dS = W(0) \left(1 - \frac{\lambda y}{L} \right) dy \quad (4.8)$$

Siendo $W(0)$ el ancho del canal en la entrada, y la coordenada axial a lo largo del electrodo y λ la relación de convergencia definida de la manera:

$$\lambda = 1 - \frac{W(L)}{W(0)} \quad (4.9)$$

Combinando Ec.(4.7), (4.8) y (4.9), luego de integrar la concentración a lo largo del reactor, resulta:

$$c(y) = c(0) \exp \left[-\xi \frac{y}{L} \left(1 - \frac{\lambda y}{2L} \right) \right] \quad (4.10)$$

Representando ξ a un número adimensional que relaciona el coeficiente de transferencia de materia, parámetros geométricos del electrodo y el caudal, definido como:

$$\xi = \frac{k_m W(0) L}{Q_1} \quad (4.11)$$

Evaluando la Ec.(4.10) en $y = L$, la concentración de salida del canal convergente está dada por:

$$c(L) = c(0) \exp \left[-\xi \left(1 - \frac{\lambda}{2} \right) \right] \quad (4.12)$$

Análogamente para n canales convergentes en serie:

$$c(n) = c(0) \exp \left[-n\xi \left(1 - \frac{\lambda}{2} \right) \right] \quad (4.13)$$

De la misma manera, el balance de corriente eléctrica, I , está dado por:

$$dI = \nu_e F k_m c(y) dS \quad (4.14)$$

Siendo ν_e el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday. Introduciendo Ec.(4.8) y Ec.(4.10) en la Ec.(4.14), luego de la integración la corriente en el canal convergente resulta:

$$I = \nu_e F Q_1 c(0) \left\{ 1 - \exp \left[-\xi \left(1 - \frac{\lambda}{2} \right) \right] \right\} \quad (4.15)$$

Análogamente, en caso de n canales convergentes en serie:

$$I(n) = \nu_e F Q_1 c(0) \left\{ 1 - \exp \left[-n\xi \left(1 - \frac{\lambda}{2} \right) \right] \right\} \quad (4.16)$$

Según [16] el coeficiente de transferencia de materia para esta geometría puede estimarse mediante:

$$Sh = 1,232 \left[Re(0) Sc \frac{d_h}{L} \right]^{1/3} \Psi(\lambda) \quad (4.17)$$

siendo

$$\Psi(\lambda) = \frac{B_{\lambda/2}(2/3, 2/3) - 2B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)}{(1 - \lambda/2)(\lambda/2)^{2/3}} \quad (4.18)$$

donde $B_{\lambda/2}(2/3, 2/3)$ and $B_{\lambda/2}(5/3, 2/3)$ son las funciones Beta incompletas definidas como:

$$B_{\omega}(a, b) = \int_0^{\omega} t^{a-1} (1-t)^{b-1} dt \quad (4.19)$$

Para los valores geométricos del canal convergente se obtiene $\lambda = 0,4$ y el valor de $\Psi(0,4) = 1,6158$.

El número de Sherwood, Sh, el número de Reynolds evaluado en el ingreso, $Re(0)$, y el número de Schmidt, Sc, se definen:

$$Sh = \frac{k_m d_h}{D} \quad (4.20)$$

$$Re(0) = \frac{u(0) d_h}{\nu} \quad (4.21)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (4.22)$$

Donde d_h es el diámetro hidráulico, calculado como dos veces el espacio interelectrodo, D el coeficiente de difusión y ν la viscosidad cinemática.

4.V Resultados experimentales

Una vez asegurada la ausencia de canalizaciones o zonas muertas dentro del equipo se realizaron experimentos con una solución conteniendo 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 . Las electrólisis se llevaron a cabo a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ controlando el potencial catódico, variando el mismo entre $-0,45 \text{ V}$ y $-0,8 \text{ V}$ contra un electrodo de referencia de

calomel saturado. Se trabajó en un rango de caudales entre $4,17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y $11,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ realizando un paso por el reactor.

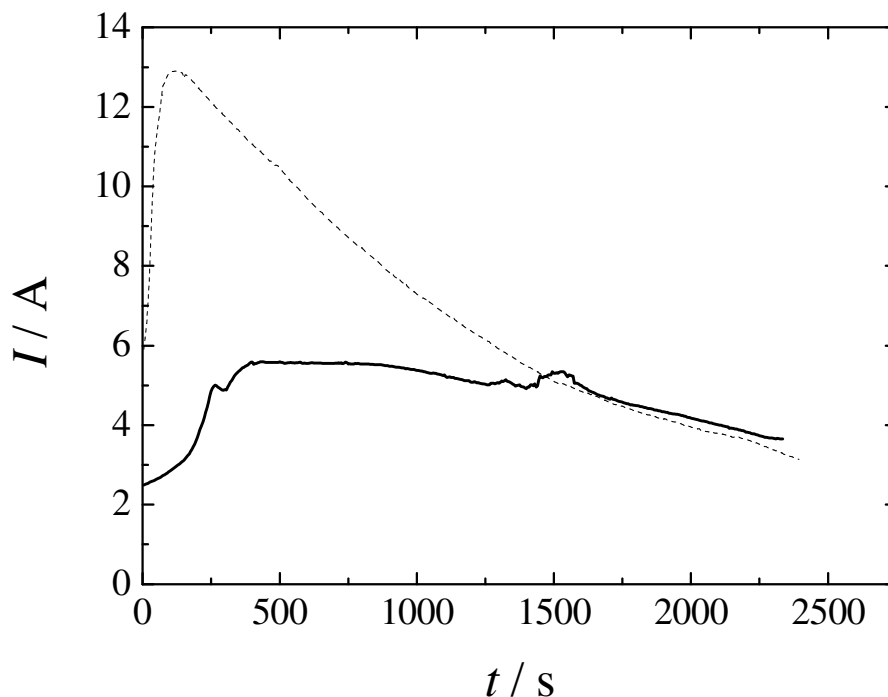


Figura 4.5. Corriente en función del tiempo para el tratamiento de SO_2 en el reactor de placas paralelas. Línea continua: cátodo cepillado de un experimento previo. Línea punteada: cátodo pulido hasta lija 2500. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. $Q_l = 11,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $E_{\text{SCE}} = -0,7 \text{ V}$.

El cátodo fue pulido hasta lija 2500 suponiendo que de esa forma el azufre se removería con mayor facilidad, para validar esta hipótesis se realizaron experimentos con el electrodo cepillado sin lijar luego de una electrólisis. Las Figura 4.5 y 4.6 comparan este fenómeno a diferentes caudales de operación concluyendo que si bien a un caudal mayor la corriente inicial se duplicó, luego de una etapa transitoria no existe una diferencia considerable. Este fenómeno resulta del efecto de limpieza debido a la erosión por el hidrógeno generado sumado a la acción de arrastre del líquido sobre la superficie del cátodo, la cual se incrementó proporcionalmente con el caudal. La Tabla 4.2 condensa las figuras de mérito de los experimentos con el electrodo cepillado, destacando al caudal de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ como el de mayor producción específica. De todos modos, se consideraron más representativos a los experimentos con el cátodo

pulido porque parten de un mismo estado inicial y además produjeron mayor cantidad másica de azufre, facilitando los análisis cuantitativos.

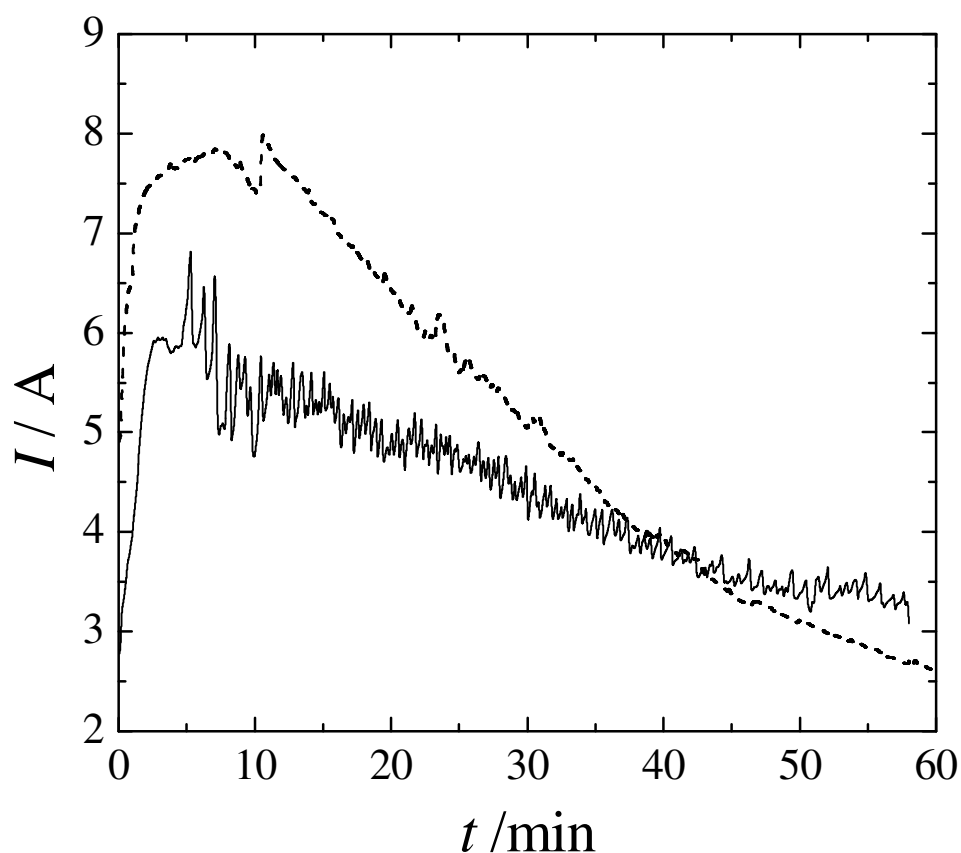


Figura 4.6. Corriente total en función del tiempo para el tratamiento de SO_2 en el reactor de placas paralelas. Línea continua: cátodo cepillado de un experimento previo. Línea quebrada: cátodo pulido hasta lija 2500. $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$. $Q_1 = 4,17 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$. $E_{\text{SCE}} = -0,7\text{ V}$.

Tabla 4.2. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal con electrodo cepillado. Electrolito: $5\text{ g dm}^{-3}\text{ SO}_2$ en $0,1\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$. $E_{\text{c SCE}} = -0,7\text{ V}$. $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; producción específica; β_c , eficiencia de corriente catódica.

$Q_1 \times 10^6 / \text{m}^3\text{ s}^{-1}$	β_c	$E_s / \text{kWh kg}^{-1}$	U / V	$\rho / \text{kg m}^{-3}\text{ h}^{-1}$
4,17	29,8	28,5	2,52	7,85
8,33	32,72	22,12	2,11	9,58
11,33	26	30,18	1,89	6,22

La Figura 4.7 informa el comportamiento de la corriente total, I , la densidad de corriente catódica, j_c , el potencial anódico, $E_{a,SCE}$, y el voltaje de celda, U , en función del tiempo para un experimento típico. Las condiciones en este caso fueron una temperatura de 30 °C, un caudal de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y un potencial catódico de -0,7 V, vs. SCE. Se destaca que el potencial anódico y el voltaje de celda presentan la misma tendencia que la corriente pero con un decaimiento menos marcado. El descenso de la corriente se produce debido al bloqueo de la superficie catódica por el azufre producido, dado que el reactor se alimentó con electrolito fresco durante todo el experimento, siendo insuficiente la generación de hidrógeno para limpiar la superficie electroactiva en esas condiciones de trabajo.

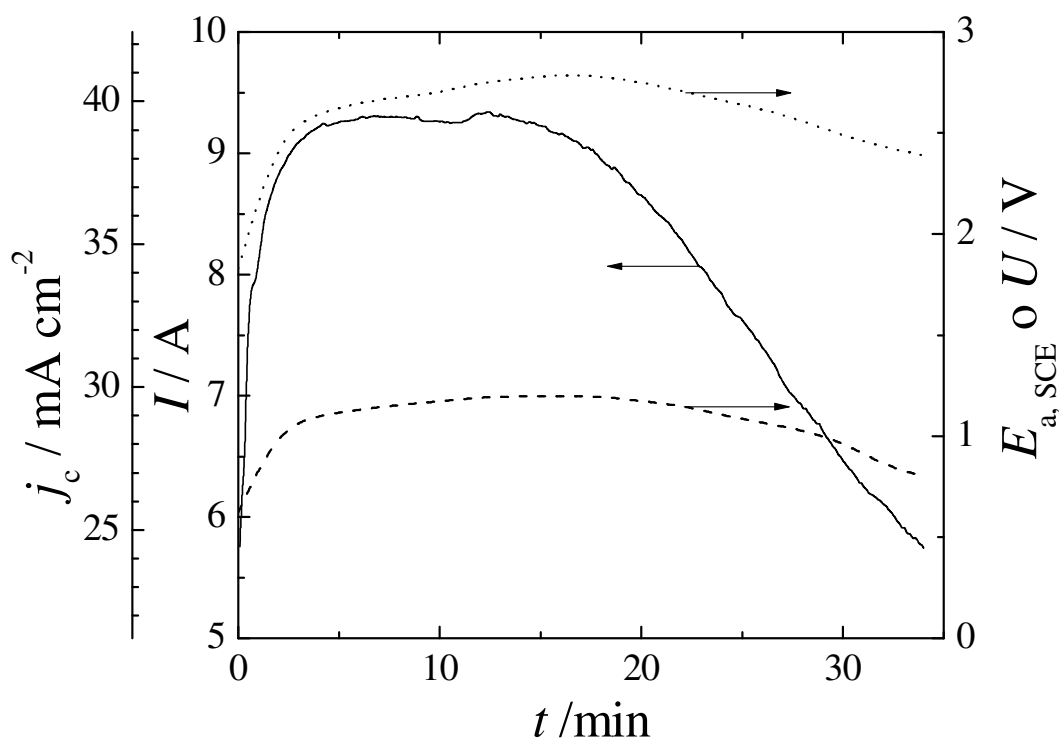


Figura 4.7. Variables eléctricas en función del tiempo. Línea continua: corriente total. Línea punteada: voltaje de celda. Línea quebrada: potencial anódico. $T = 30 \text{ °C}$. $Q_1 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $E_{SCE} = -0,7 \text{ V}$.

La Figura 4.8 muestra, con líneas de trazos, la corriente en función del tiempo para los experimentos realizados a un potencial catódico de -0,7 V a diferentes caudales con el electrodo pulido. Se detecta un marcado incremento de la corriente en los primeros instantes de la electrólisis, atribuible a una activación inicial del cátodo,

alcanzando un máximo y disminuyendo a lo largo del tiempo. Este decaimiento temporal es atribuible al bloqueo de la superficie catódica por el azufre formado. Las líneas continuas horizontales en la Figura 4.8 representan, para cada caudal, la corriente teórica calculada con la Ec.(4.15), empleando la Ec.(4.17) para el cómputo del coeficiente de transferencia de materia global. Los valores teóricos de la corriente son similares a los máximos experimentales, lo cual permite concluir que el modelo matemático da resultados confiables para la predicción de la corriente. No obstante, los valores experimentales son siempre ligeramente mayores a los teóricos debido a que en el cálculo del coeficiente de transferencia de masa se ha usado la Ec.(4.17) que toma en consideración sólo el efecto de la convección en el canal convergente, pero ignora la influencia de la promoción de turbulencia por las mallas de plástico desplegado ubicadas en el espacio interelectrodo y el efecto de la convección inducida por los gases catódicamente generados. Estas dos últimas contribuciones, si bien no son dominantes, incrementan la transferencia de materia y consecuentemente la corriente drenada.

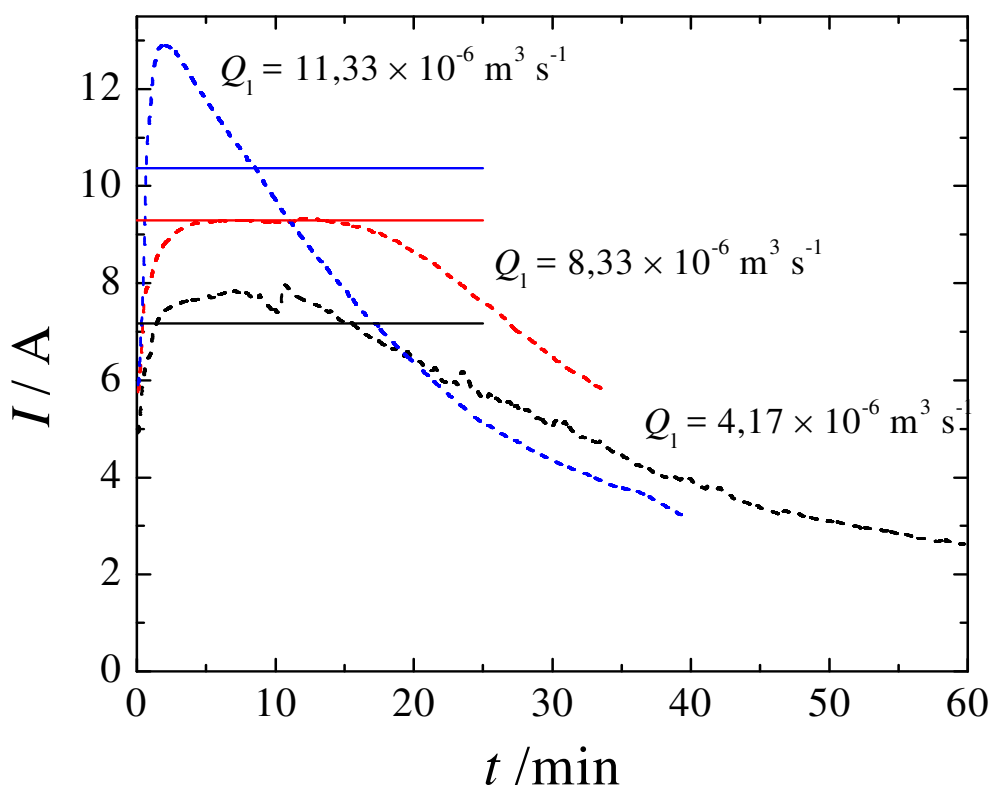


Figura 4.8. Corriente en función del tiempo para distintos caudales. $E_{\text{c SCE}} = -0,7 \text{ V}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Cátodo pulido. Líneas continuas: corriente máxima teórica. Líneas quebradas: resultados experimentales.

La Tabla 4.3 condensa los resultados experimentales y teóricos discutidos previamente. Además incorpora los resultados teóricos de la conversión y concentración de salida del catolito calculados con la Ec.(4.13). Se observa que el aumento del caudal produce un decrecimiento en la conversión debido a la disminución del tiempo de residencia en el equipo, pero en contraparte eleva los valores del coeficiente de transferencia de materia incrementando la corriente.

Tabla 4.3. Resultados de los experimentos de obtención de azufre coloidal utilizando un cátodo pulido. Solución 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 como electrolito soporte. $E_{\text{c, SCE}} = -0,7 \text{ V}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. c_i y c_o : concentración de entrada y salida del catolito según Ec.(4.13). I_{teo} : corriente teórica según Ec.(4.16). I_{exp} : corriente experimental máxima. X : conversión del equipo.

$Q_l \times 10^6$ / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_m \times 10^6$ Ec.(4.17) / m s^{-1}	c_i / g dm^{-3}	c_o / g dm^{-3}	I_{teo} / A	I_{exp} / A	X / %
4,17	8,69	4,76	4,53	7,17	7,8	9,4
8,33	10,95	4,85	4,70	9,28	9,3	6
11,33	12,13	4,88	4,75	10,37	12,9	5

La Figura 4.9 representa el comportamiento temporal de la corriente variando el potencial catódico y manteniendo constante el caudal en $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Las oscilaciones en la corriente, observadas principalmente a potenciales muy negativos, pueden atribuirse al desprendimiento de bloques de azufre por los gases generados, lo cual aumenta el área catódica permitiendo un incremento de la corriente. A continuación la formación de azufre vuelve a ocluir la superficie del cátodo decreciendo la corriente. Este segundo aspecto predomina sobre el primero ocasionando el decaimiento de la corriente en el tiempo.

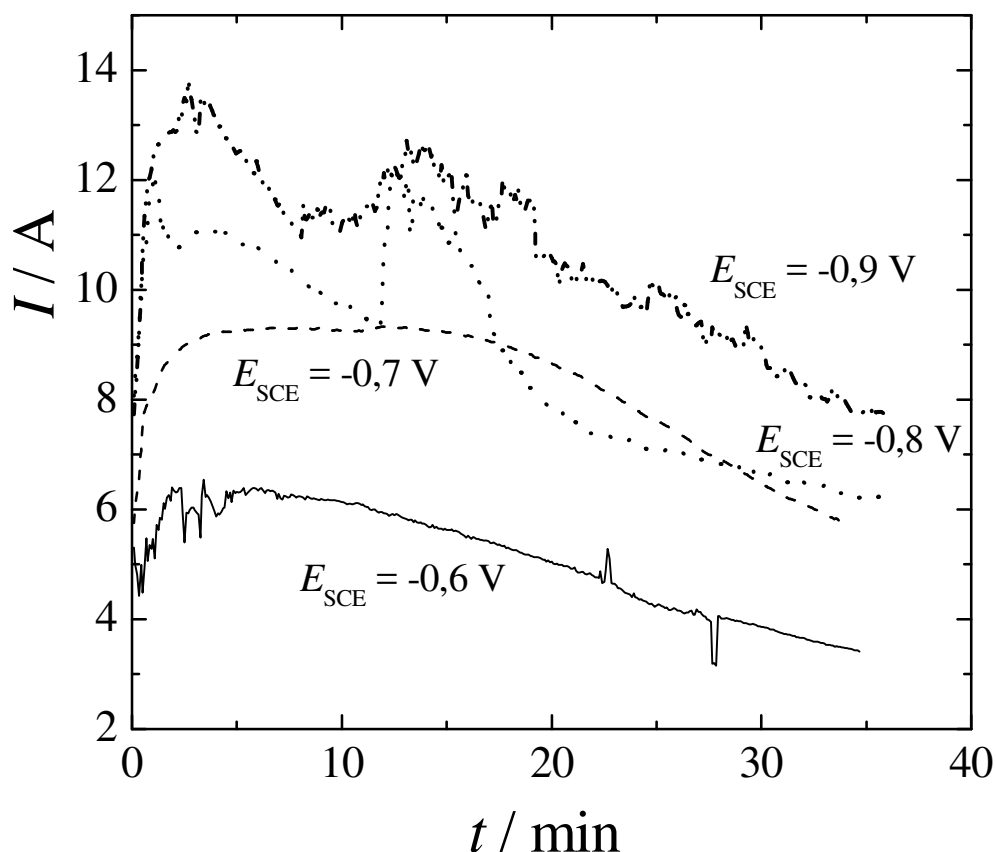


Figura 4.9. Corriente en función del tiempo para distintos potenciales. $Q_1 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Cátodo pulido.

La Figura 4.10 condensa la evolución temporal del potencial anódico para los experimentos realizados al caudal de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Se aprecia que hasta el potencial catódico de $-0,8 \text{ V}$ referido a calomel los valores anódicos se mantienen por debajo de $1,5 \text{ V SCE}$, a partir del cual se desarrolla la generación de oxígeno y decae la eficiencia de corriente para ácido sulfúrico como se informó en el capítulo 3. Para el valor de $-0,9 \text{ V SCE}$ no fue posible computar el potencial anódico en períodos prolongados debido a la presencia de gases que ocluyeron el capilar Luggin, evidenciando lo comentado anteriormente. Además, la eficiencia de corriente correspondiente a la reacción anódica no fue determinada debido a que el cambio en la concentración de ácido sulfúrico estuvo dentro del error de medición porque se trabajó con un solo paso por el reactor.

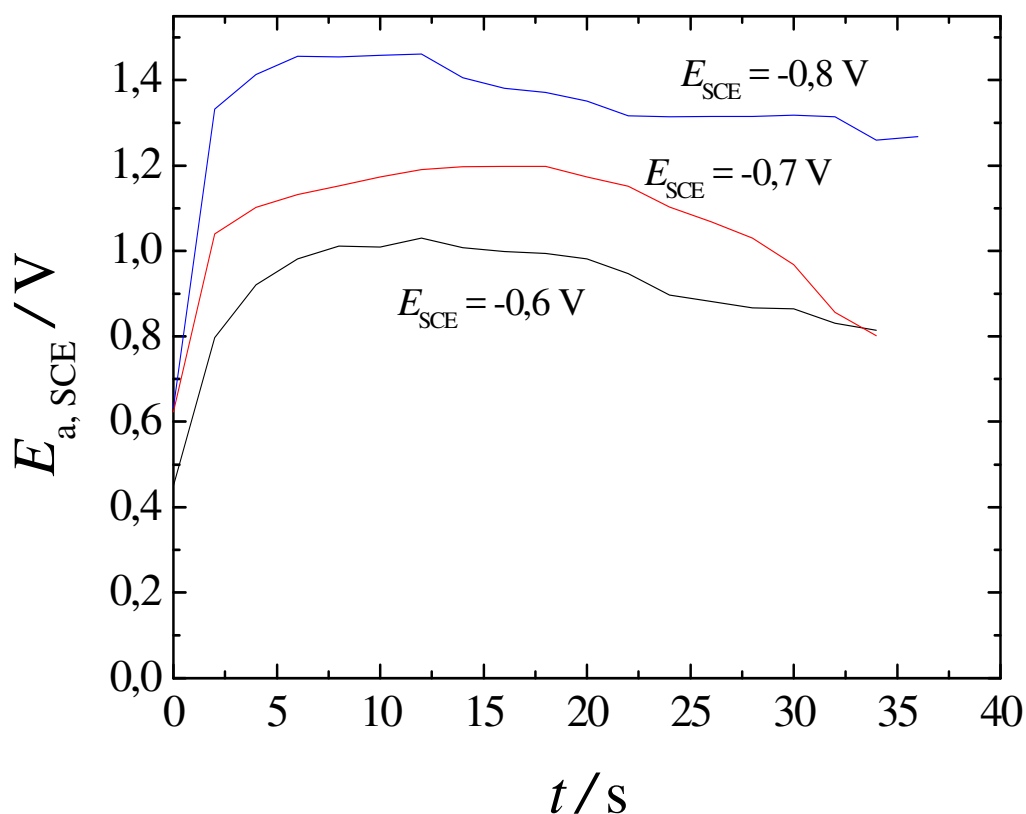


Figura 4.10. Potencial anódico con respecto a calomel saturado en función del tiempo. $Q_1 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Cátodo pulido.

La Tabla 4.4 informa las figuras de mérito para la producción de azufre coloidal en función del potencial catódico aplicado. Como se esperaba, puede observarse un incremento en el voltaje de celda y en el consumo energético específico al llevar el potencial catódico a valores más negativos, en contrapartida la eficiencia de corriente β_c decrece. Ese comportamiento es consecuencia de la generación de hidrógeno como reacción secundaria. Sin embargo, la producción específica, ρ , presenta un máximo relativo al potencial de $-0,7 \text{ V}$. Eso puede explicarse desde el punto de vista de la limpieza superficial del electrodo debido al efecto erosivo de generación de un gas y a la mejora en las condiciones de transferencia de materia por el mismo motivo. Por otro lado al potencial de $-0,9 \text{ V}$ si bien la producción específica es superior, el consumo energético específico es casi un 50 % mayor que al valor de $-0,7 \text{ V}$ siendo un punto de trabajo inadecuado. Los resultados arriba detallados son coincidentes con el comportamiento obtenido en el cilindro rotatorio informado en el capítulo 3.

Tabla 4.4. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal. Electrolito: 5 g dm⁻³ SO₂ en 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄. $Q_1 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; ρ , producción específica; β_c , eficiencia de corriente catódica.

$E_{c \text{ SCE}}$	β_c	$E_s / \text{kWh kg}^{-1}$	U / V	$\rho / \text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$
-0,6	40,90	19,17	2,31	12,84
-0,7	40,05	22,02	2,59	19,62
-0,8	36,65	27,55	2,97	19,13
-0,9	36,28	37,30	3,95	22,94

Trabajando a un potencial catódico constante de -0,7 V SCE y variando el caudal se encontró un máximo en la producción específica en un valor de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla 4.5. Si bien a menores tiempos de residencia debería haber mayor conversión, en este caso la presencia de hidrógeno ocluye la superficie del electrodo. Además a caudales mayores el tiempo de residencia es pequeño resultando en una menor cantidad de azufre producido.

Tabla 4.5. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal. Electrolito: 5 g dm⁻³ SO₂ en 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄. $E_{c \text{ SCE}} = -0,7 \text{ V}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; ρ , producción específica; β_c , eficiencia de corriente catódica.

$Q_1 \times 10^6 / \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	β_c	$E_s / \text{kWh kg}^{-1}$	U / V	$\rho / \text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$
4,17	39,21	21,56	2,40	12,10
8,33	40,05	22,02	2,59	19,62
11,33	36,20	24,12	2,38	15,15

4.VI Caracterización del azufre producido

Para caracterizar el producto se seleccionó una muestra obtenida para el caudal de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{c SCE}} = -0,7 \text{ V}$ y $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en un cátodo pulido. Se separó mediante sedimentación y secado en un desecador sobre silica gel. Posteriormente se examinó la morfología con un microscopio electrónico de barrido. En la Figura 4.11 se visualiza una micrografía del azufre coloidal con partículas de geometría esferoidal. Así, la Figura 4.12 también enseña otra muestra despegada del cátodo, donde se observa la coalescencia de esferoides de azufre formando plaquetas que bloquean la superficie. El tamaño de partícula promedio se representa en el histograma de la Figura 4.13, determinado mediante el conteo de cuatro zonas de la muestra donde las partículas se encontraban dispersas. El tamaño de partícula se encuentra en un rango entre $1,1 \text{ }\mu\text{m}$ - $2,7 \text{ }\mu\text{m}$, un valor medio de $1,85 \text{ }\mu\text{m}$ y una desviación estándar de $0,51 \text{ }\mu\text{m}$. Un análisis con una sonda EDS obtuvo el espectro representado en el recuadro superior a la derecha de la figura 4.13. Se detecta solamente señal en el lugar característico del azufre, lo que corresponde a un producto de alta pureza.

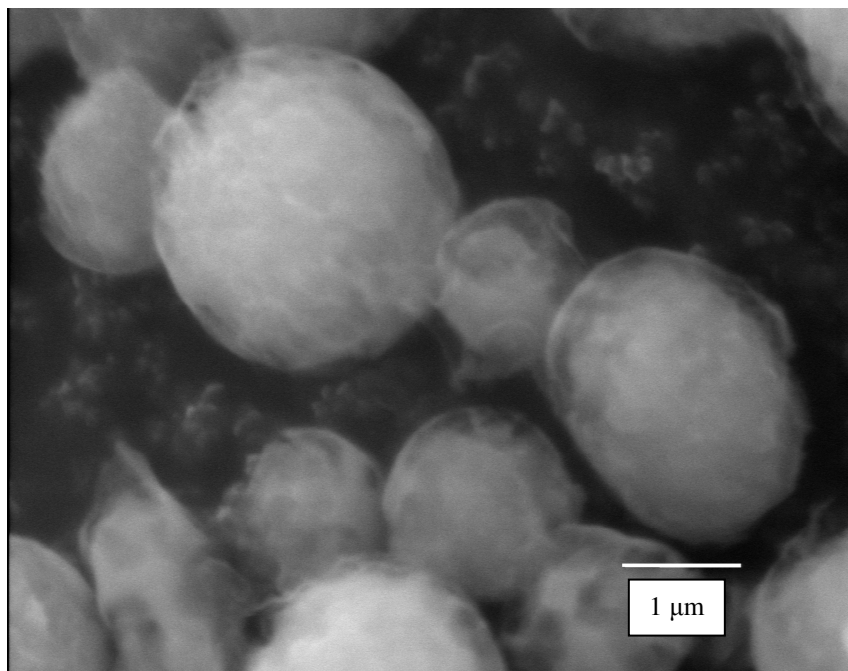


Figura 4.11. Micrografía obtenida a una magnificación $\times 6000$ con el microscopio electrónico de barrido. Azufre coloidal. $Q_1 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{c SCE}} = -0,7 \text{ V}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

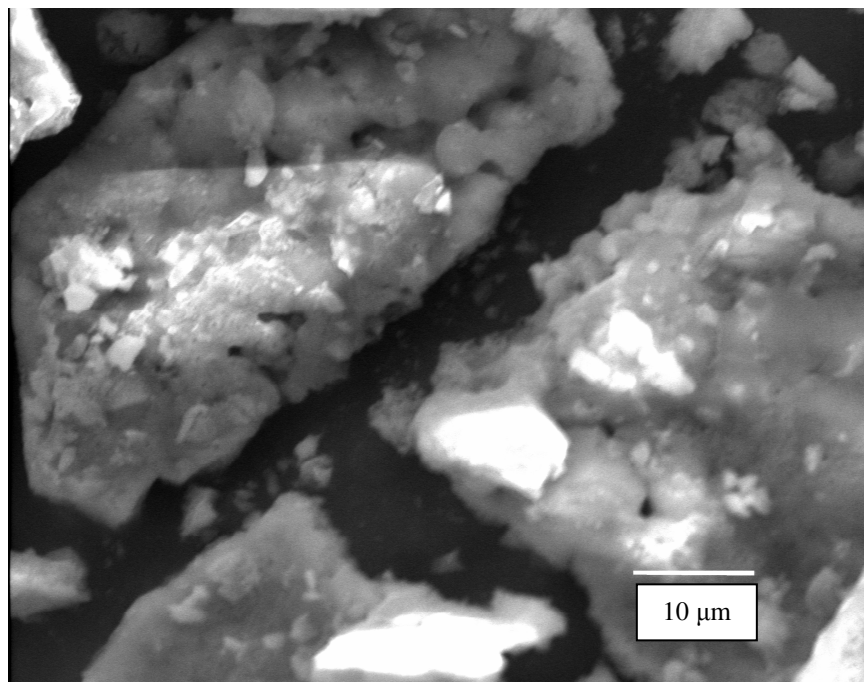


Figura 4.12. Micrografía obtenida a una magnificación $\times 2000$ con el microscopio electrónico de barrido. Azufre desprendido del cátodo. $Q_l = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{c SCE}} = -0,7 \text{ V}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

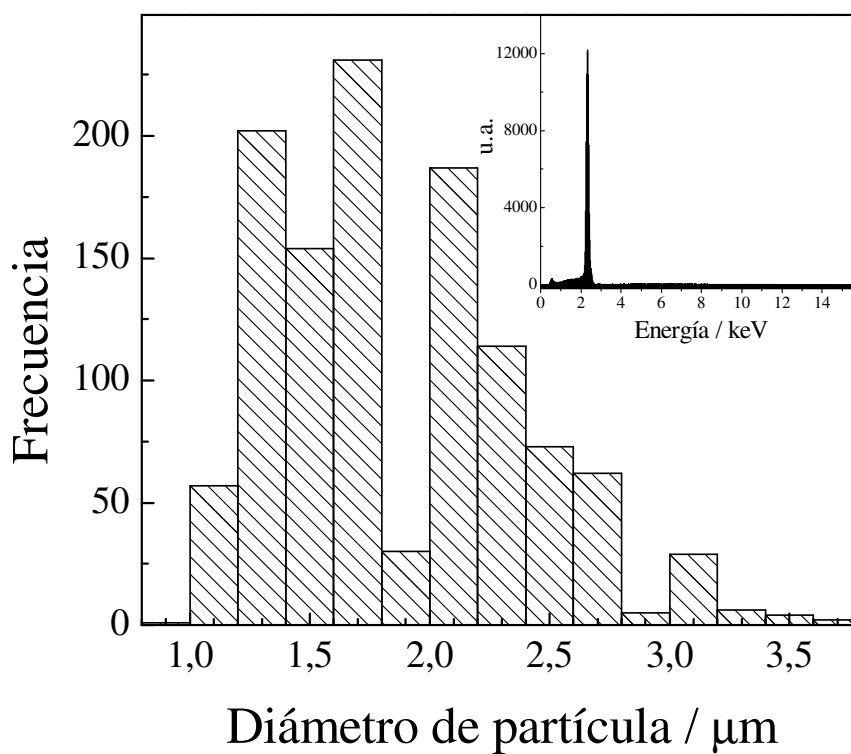


Figura 4.13. Distribución de diámetros de las partículas de azufre coloidal. $Q_l = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{c SCE}} = -0,7 \text{ V}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Inserto: Espectro EDS.

4.VII Conclusiones

- La electrosíntesis de azufre coloidal, por reducción de dióxido de azufre, se estudió en forma experimental y teórica con el empleo de un reactor electroquímico de placas paralelas de doble canal convergente en los departamentos anódico y catódico.
- Se comprobó experimentalmente el correcto desempeño hidrodinámico del equipo mediante el uso de la técnica estímulo-respuesta, evidenciando la ausencia de zonas muertas o canalizaciones preferenciales.
- Utilizando el tratamiento matemático para reactores con flujo convergente, basado en el modelo de flujo de pistón, fue posible estimar los valores de corriente máxima.
- Las mejores condiciones de trabajo se lograron con un cátodo pulido operando a un potencial de -0,7 V, vs. SCE, para un caudal volumétrico de $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. La producción específica fue $19,62 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, 2,59 V el voltaje de celda promedio y $22,02 \text{ kWh kg}^{-1}$ el consumo energético específico con 40,05 % de eficiencia de corriente. Obteniendo partículas esféricas de azufre de alta pureza con un diámetro promedio de $1,85 \text{ }\mu\text{m}$.
- Sin embargo, luego de un período, el cátodo se bloquea por el azufre depositado produciendo la disminución de corriente, siendo necesaria la búsqueda de alternativas para solventar este problema.

4.VIII Referencias

- [1] D. Pletcher, F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1993.
- [2] A.S. F. Cœuret, Elements de Genie Electrochimique, TEC&DOC, Paris, 1984.
- [3] T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh, Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 591.
- [4] A.N. Colli, R. Toelzer, M.E.H. Bergmann, J.M. Bisang, Mass-transfer studies in an electrochemical reactor with a small interelectrode gap, *Electrochimica Acta* 100 (2013) 78.
- [5] M. Griffiths, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor), *AIChE Journal* 51 (2005) 682.
- [6] Á. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, *AIChE Journal* 54 (2008) 811.
- [7] A.N. Colli, J.M. Bisang, Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 7312.
- [8] I. Roušar, V. Cezner, Mass transfer coefficients and friction coefficients for rough electrodes, *Institution of Chemical Engineers Symposium Series* 98 (1986) 85.
- [9] G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, Forced convection mass transfer at rough surfaces in annuli, *Letters in Heat and mass transfer* 3 (1976) 499.
- [10] A. Shah, J. Jorne, Mass transfer under combined gas evolution and forced convection, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 153.
- [11] F. Hine, K. Murakami, Bubble Effects on the Solution IR Drop in a Vertical Electrolyzer Under Free and Forced Convection, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 292.
- [12] H.F.M. Gijsbers, L.J.J. Janssen, Distribution of mass transfer over a 0.5-m-tall hydrogen-evolving electrode, *Journal of Applied Electrochemistry* 19 (1989) 637.
- [13] J.M. Bisang, Effect of mass transfer on the current distribution in monopolar and bipolar electrochemical reactors with a gas-evolving electrode, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 966.

- [14] D.J. Economou, R.C. Alkire, Two-Phase Mass Transfer in Channel Electrolyzers with Gas-Liquid Flow, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 601.
- [15] A.A. Wragg, D.J. Tagg, M.A. Patrick, Diffusion-controlled current distributions near cell entries and corners, *Journal of Applied Electrochemistry* 10 (1980) 43.
- [16] A.N. Colli, J.M. Bisang, Mass-transfer characterization in a parallel-plate electrochemical reactor with convergent flow, *Electrochimica Acta* 113 (2013) 575.
- [17] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems. Distribution of residence times, *Chemical Engineering Science* 2 (1953) 1.
- [18] A.N. Colli, PhD Thesis, Universidad Nacional del Litoral, 2013, <http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8080/tesis/handle/11185/519>

CAPÍTULO 5

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA
DESPASIVACIÓN DEL CÁTODO

Capítulo 5: Estudio del efecto de la temperatura sobre la despasivación del cátodo

5.I Introducción

El cubrimiento del cátodo por una capa no conductora de azufre es un efecto adverso que provoca el decaimiento marcado de la corriente en el tiempo. En los capítulos anteriores se utilizó como estrategia para aminorar este fenómeno la generación de hidrógeno como reacción secundaria, limpiando parcialmente la superficie y aumentando los valores de los coeficientes de transferencia de materia. Así se produjo en ambos equipos ensayados un valor máximo en la producción específica.

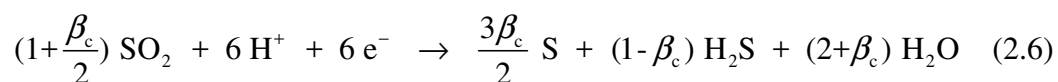
Por otro lado, el mismo problema se presentó en la producción de azufre coloidal por oxidación electroquímica de sulfuro de hidrógeno. En ese sistema, Dandapani *et al.* [1] aumentaron la temperatura a valores mayores de 60 °C como estrategia para eliminar el bloqueo del ánodo, presentándose como alternativa para resolver el problema.

El objetivo de este capítulo es analizar la importancia de la temperatura para prevenir la pasivación del cátodo durante la reducción de dióxido de azufre utilizando un electrodo de cilindro rotatorio y un reactor de placas paralelas con doble flujo convergente, a fin de desarrollar un método electroquímico competitivo para producir azufre coloidal.

5.II Experimentos con electrodo cilíndrico rotatorio

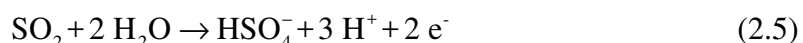
Se utilizó el reactor descrito en el capítulo 3, con la diferencia de que como contraelectrodo se emplearon 3 alambres de platino colocados a 120° y a 24 mm del cátodo central. El electrolito fue una solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄, ocupando un volumen de 0,75 dm³. Todos los experimentos se realizaron controlando el potencial catódico con un potencióstato-galvanostato (Wenking HP96). El cátodo consistió en un cilindro de acero inoxidable 316 L pulido hasta lija 2500.

Se optó por utilizar las condiciones óptimas obtenidas previamente en los experimentos del capítulo 3, es decir un potencial catódico de -0,7 V vs. SCE y una velocidad de rotación de 500 rpm, pero trabajando a temperaturas superiores a 30 °C. Así en el cátodo tiene lugar la reacción:



Donde β_c es la eficiencia de corriente para la producción de azufre, es decir la relación entre la corriente utilizada en la formación del producto y la corriente total circulada en la celda.

Por otro lado en el ánodo ocurre la oxidación del SO_2 según:



La Figura 5.1 muestra el comportamiento de la corriente en función del tiempo para las electrólisis realizadas a diferentes temperaturas. Como se informó anteriormente, el comportamiento a 30 °C presenta un decaimiento marcado de la corriente en el tiempo, pero de manera inesperada se produjo un decrecimiento aun más marcado en el valor de 40 °C, donde el electrodo fue cubierto por una fina película de forma plástica, análoga a una membrana. Un producto similar informaron Kalina y Maas [2] durante la oxidación indirecta de sulfuro de hidrógeno. El experimento a 46 °C muestra un decaimiento mínimo de la corriente en comparación con los resultados anteriores, sugiriendo que el bloqueo de la superficie catódica es menos relevante a esa temperatura. Para el valor de 60 °C la corriente sufrió oscilaciones aproximadamente a partir de los 15 minutos de electrólisis.

Un efecto adverso causado por el aumento de la temperatura es la descomposición del azufre por reacción química con el SO_2 formando tiosulfato, el cual en pH ácido se descompone en diferentes productos [3, 4], resultando una pérdida en el rendimiento. En este fenómeno se basa la Ec.(3.1) utilizada para cuantificar la cantidad de azufre producido en los experimentos, detallada anteriormente.

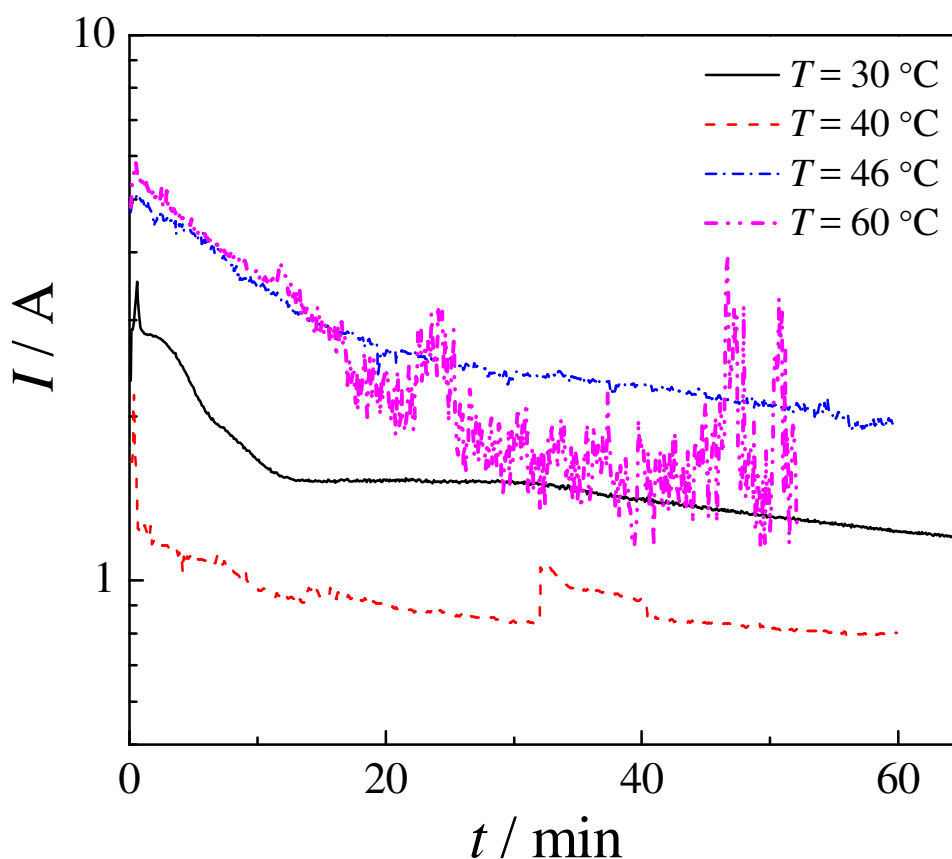


Figura 5.1. Corriente en función del tiempo para diferentes temperaturas. Electrodo de cilindro rotatorio de acero inoxidable 316 L pulido. Electrolito: solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. $\omega = 500$ rpm. $E_{SCE} = -0,7$ V. Ánodo: 3 alambres de platino ubicados a 120°.

Para dilucidar la pérdida de azufre provocada por el aumento de la temperatura se realizaron experimentos adicionales en un reactor químico de 0,6 dm³, utilizando el mismo electrolito descrito anteriormente pero con el agregado de 200 mg de polvo de azufre. La solución estuvo bien mezclada mediante un agitador magnético y se controló la temperatura con un baño termostático conectado a la camisa calefactora del reactor. Al finalizar los experimentos se elevó el pH del electrolito a un valor mayor a 7 y se cuantificó el azufre remanente con la técnica propuesta por Morris *et al.* [5]. La Tabla 5.1 informa la pérdida de azufre por reacción química en función de la temperatura y el tiempo de experimentación. Se observa que a 30 °C la pérdida de azufre es despreciable, aumenta con la temperatura y se hace importante a 60 °C, dando una razón adicional para adoptar 46 °C como temperatura de trabajo en un reactor técnico. Así, a 46 °C la

superficie del electrodo se bloquea en menor medida por el azufre obtenido y la pérdida de este producto por reacción química es pequeña.

Tabla 5.1. Pérdida de azufre por oxidación química. Solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄.

	Pérdida de azufre / %
$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 1\text{ h}$	0,4
$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 1\text{ h}$	3
$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 3\text{ h}$	4
$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 1\text{ h}$	8

El comportamiento temporal de la concentración de SO₂ para la reducción de dióxido de azufre en un reactor discontinuo de cilindro rotatorio, suponiendo comportamiento de mezcla perfecta está dado por [6]:

$$\frac{dc(t)}{dt} = -\frac{j a_e}{\nu_e F} \quad (5.1)$$

Siendo ν_e el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday y a_e el área específica. Además la densidad de corriente controlada por la transferencia de materia resulta:

$$j_{\text{lim}} = \nu_e F k_m c(t) \quad (5.2)$$

Donde k_m es el coeficiente global de transferencia de materia. Reemplazando la Ec.(5.2) en (5.1):

$$\frac{dc(t)}{dt} = -a_e k_m c(t) \quad (5.3)$$

Integrando y despejando $c(t)$:

$$c(t) = c(0) \exp(-k_m a_e t) \quad (5.4)$$

Siendo $c(0)$ la concentración inicial de SO_2 . Teniendo en cuenta que a_e es el cociente entre el área total del electrodo y el volumen del reactor, V , reemplazando la Ec.(5.4) en (5.2) la corriente total está dada por:

$$I_{\text{SO}_2}(t) = \nu_e F k_m c(0) a_e V \exp(-k_m a_e t) \quad (5.5)$$

El coeficiente de transferencia de materia para el electrodo cilíndrico rotatorio según Eisenberg *et al.* [7] se calcula a partir de:

$$\text{Sh} = 0,0791 \text{Re}^{0,7} \text{Sc}^{0,356} \quad 112 < \text{Re} < 1,62 \times 10^5 \quad (5.6)$$

$$\text{Re} = \frac{\omega r d}{\nu} \quad (5.7)$$

Simbolizando Sh al número de Sherwood, Re al número de Reynolds, Sc al número de Schmidt, ω a la velocidad angular, r al radio del cilindro, d al diámetro del cilindro y ν a la viscosidad cinemática.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos experimentalmente con las predicciones del modelo de mezcla perfecta, se determinaron las propiedades fisicoquímicas del electrolito a la temperatura de 46 °C. Se utilizó un viscosímetro de caída de bola obteniendo un valor de viscosidad dinámica de $8,76 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mediante el uso de la ecuación de Stokes-Einstein se estimó el valor del coeficiente de difusión, D , tomando $D\mu/T = 5,56 \times 10^{-15} \text{ kg m s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, determinado para la solución $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 30 °C. Siendo μ la viscosidad dinámica y T la temperatura. Aplicando esa relación a 46 °C se obtuvo un coeficiente de difusión de $2,17 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Además fue medida la densidad del electrolito a 46 °C de manera experimental obteniendo 1026 kg m^{-3} . A partir de los valores informados resulta un coeficiente de transferencia de materia global de $5,2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ según Ec.(5.6).

La Figura 5.2 representa tres experimentos independientes realizados a 46 °C y $E_{\text{SCE}} = -0,7 \text{ V}$, uno de los cuales fue realizado a un tiempo mayor, exhibiendo una reproducibilidad apropiada entre ellos. La línea punteada representa el comportamiento

teórico de acuerdo a la Ec.(5.5). En este caso se asumió un valor de 4,5 para el número de electrones intercambiados por molécula de dióxido de azufre, resultante de la Ec.(2.6) para una eficiencia de corriente catódica de 70 %, obtenida experimentalmente. Se observa que la variación de la corriente experimental con el tiempo es más marcada que la teórica, indicando que el electrodo se desactiva aún cuando su superficie no está cubierta con azufre. Al ser la corriente drenada menor a la esperada en los primeros momentos del experimento se produce un cambio más pequeño en la concentración del reactivo. Esto ocasiona una importante desviación con el modelo teórico a tiempos mayores. Por otra parte, debe remarcarse que la generación de hidrógeno, como reacción secundaria, no es tomada en cuenta en la Ec.(5.5) contribuyendo a la discrepancia entre los resultados teóricos y experimentales.

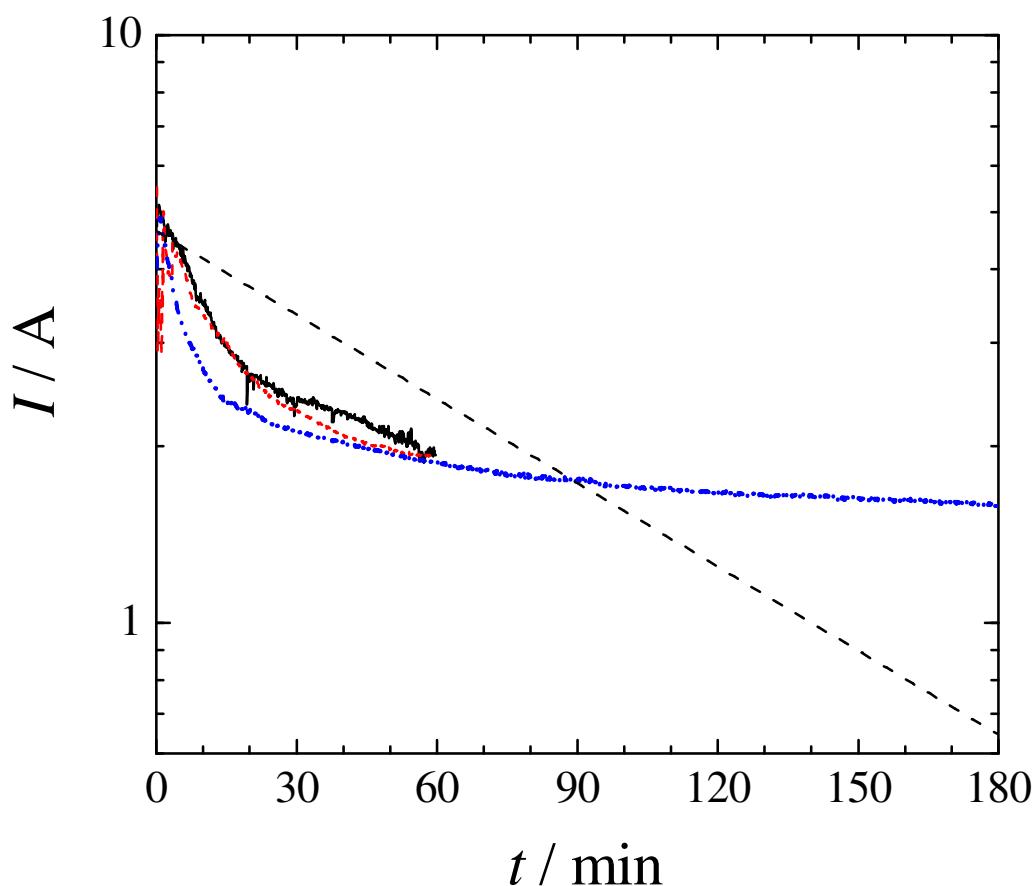


Figura 5.2 Reproducibilidad de los experimentos para el electrodo de cilindro rotatorio. Cátodo de acero inoxidable 316 L pulido. Electrolito: solución 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 . $\omega = 500 \text{ rpm}$. $E_{\text{SCE}} = -0,7 \text{ V}$. $T = 46 \text{ }^\circ\text{C}$. Ánodo: 3 alambres de Pt. Línea punteada: corriente teórica para la reducción de dióxido de azufre, de acuerdo a Ec.(5.5)

Las figuras de mérito para el sistema en función de la temperatura se representan en la Figura 5.3. Siendo U el voltaje de celda promedio, E_s el consumo energético específico, ρ la producción específica y β_c la eficiencia de corriente para la producción de azufre coloidal. A 46 °C se observa la mayor producción específica con una alta eficiencia de corriente, validando nuevamente la adopción de esta temperatura para el proceso.

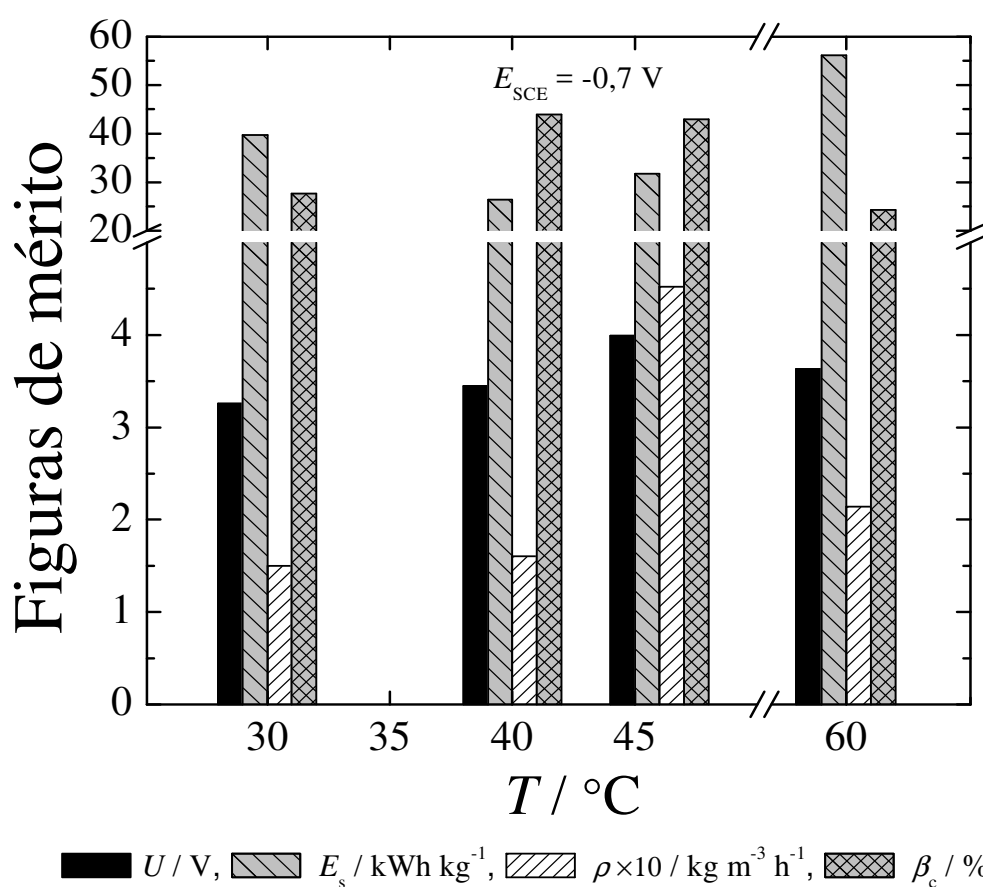


Figura 5.3. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal sobre un electrodo de acero inoxidable 316 L en función de la temperatura. Electrolito: solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. $\omega = 500$ rpm. $E_{SCE} = -0,7$ V. Ánodo: Pt. U , voltaje de celda promedio, E_s , consumo energético específico, ρ , producción específica, β_c , eficiencia de corriente catódica.

Con el objetivo de dilucidar el potencial catódico apropiado para la temperatura de 46 °C se realizaron experimentos variando el mismo desde -0,45 V hasta valores más negativos. La Figura 5.4 representa la evolución de la corriente en el tiempo obtenida en

cada caso. Se detecta a todos los potenciales un comportamiento similar, caracterizado por un decaimiento de la corriente en el tiempo.

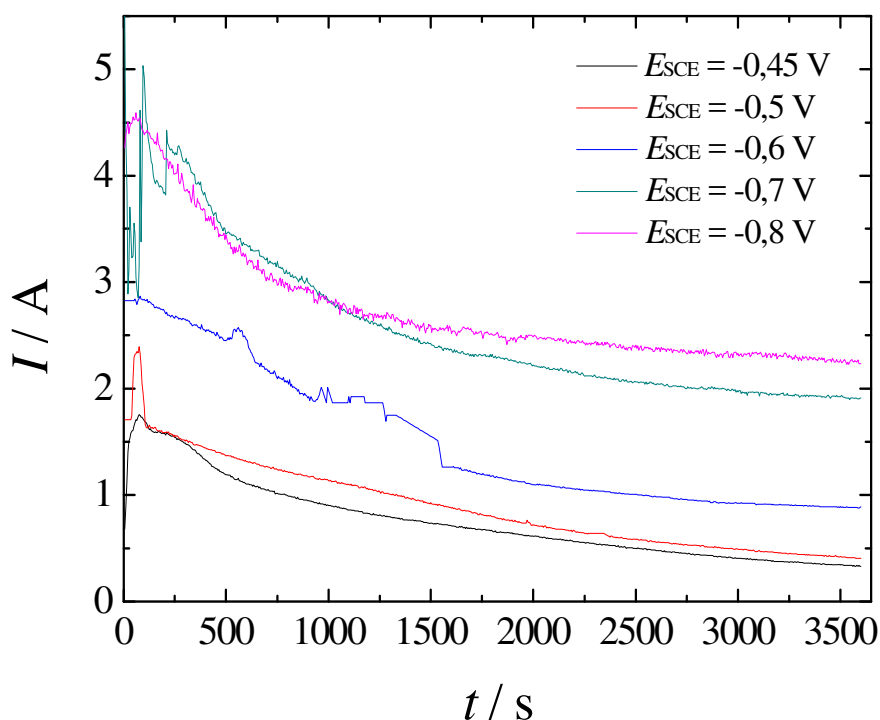


Figura 5.4. Corriente en función del tiempo a diferentes potenciales catódicos. Electrodo de cilindro rotatorio de acero inoxidable 316 L pulido. Electrolito: solución 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 . $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 46 \text{ }^\circ\text{C}$. Ánodo: 3 alambres de platino ubicados a 120° .

Las figuras de mérito para evaluar el desempeño del sistema están representadas en la Figura 5.5. Se observa que a potenciales cercanos a $-0,5 \text{ V SCE}$, donde la generación de hidrógeno no es posible, la eficiencia de corriente es alrededor del 70 %. En el mismo rango de potenciales, informados anteriormente en el capítulo 3 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la eficiencia de corriente fue del 40 % revelando que la selectividad a azufre para $46 \text{ }^\circ\text{C}$ predomina sobre la formación de sulfuro de hidrógeno, mejorando el desempeño del reactor. Además, se observa un incremento del voltaje de celda y el consumo energético específico cuando el potencial catódico se vuelve más negativo. Los valores altos del consumo energético específico son consecuencia de tres factores: (i) el alto número de electrones requeridos en la reacción catódica, (ii) la baja eficiencia de corriente y (iii) el

alto potencial anódico debido a la presencia de azufre coloidal, dado que se trabajó en un reactor sin dividir. Por otro lado, la producción específica aumenta a medida que el potencial catódico se vuelve más negativo presentando un valor máximo para el valor de -0,7 V SCE debido a la generación de hidrógeno. Como se mencionó anteriormente, esa reacción secundaria promueve la limpieza superficial del electrodo e incrementa los valores del coeficiente de transferencia de materia, ambos fenómenos favorecen la producción de azufre elemental.

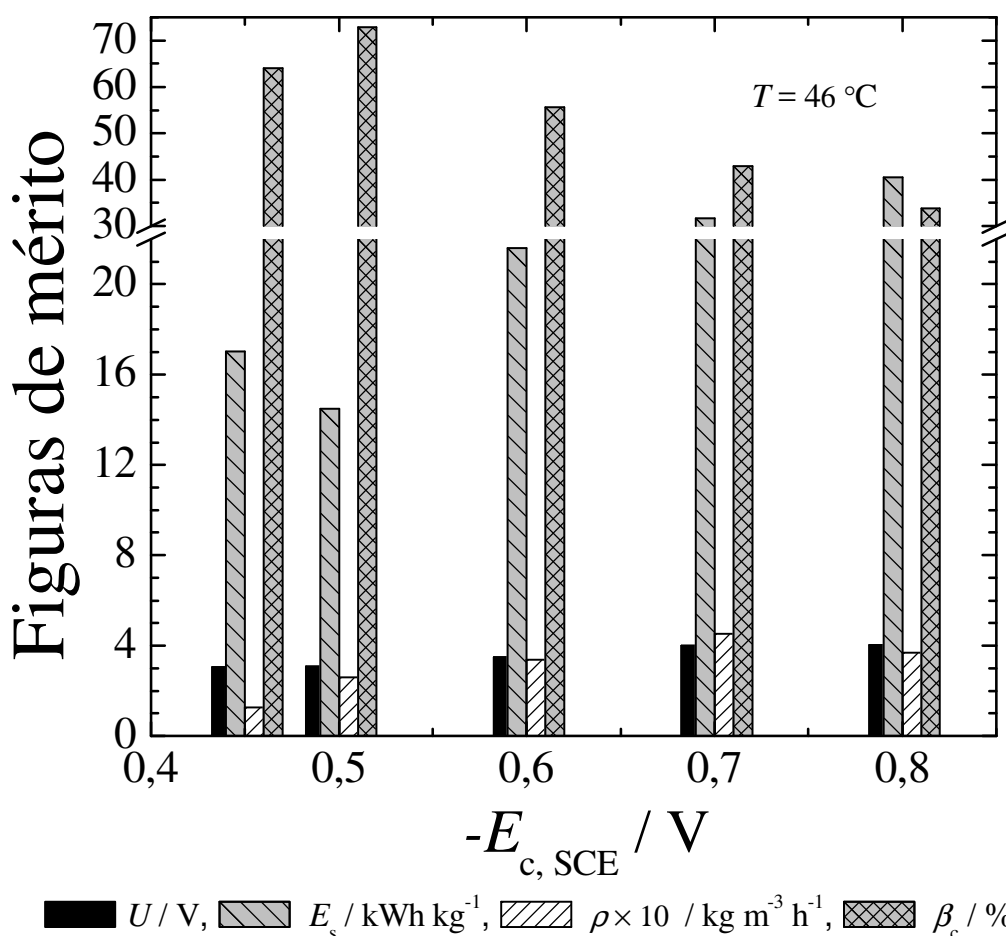


Figura 5.5. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal sobre un electrodo de acero inoxidable 316 L en función del potencial catódico. Electrolito: solución 5 g dm^{-3} de SO_2 en 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 . $\omega = 500$ rpm. $T = 46\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ánodo: Pt. U , voltaje de celda promedio, E_s , consumo energético específico, ρ , producción específica, β_c , eficiencia de corriente catódica.

Los resultados de los experimentos con el reactor discontinuo de electrodo cilíndrico rotatorio permiten concluir que una temperatura de 46 °C y un potencial catódico de -0,7 V SCE son valores óptimos de operación. Bajo estas condiciones el voltaje de celda promedio fue 3,99 V, dando una producción específica de 0,45 kg m⁻³ h⁻¹ con un consumo energético específico de 31,7 kWh kg⁻¹ y una eficiencia de corriente de 42,9 %. Esto representa un mejor desempeño del reactor en comparación con los valores informados en el capítulo 3.

5.III Experimentos con reactor de placas paralelas con doble canal convergente

El efecto de la temperatura para producir azufre coloidal fue también examinado utilizando el reactor de placas paralelas con doble canal convergente asociado a un tanque de almacenaje, descrito en el capítulo 4. Este sistema presenta la ventaja de poder reducir la temperatura del electrolito a la salida del reactor, aminorando la pérdida del azufre debido a la oxidación química evaluada anteriormente.

Partiendo de la información experimental obtenida con el cilindro rotatorio en la sección anterior se seleccionó una temperatura de trabajo de 46 °C. Se alimentó el reactor con una solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,1 mol dm⁻³ de H₂SO₄. Se trabajó con un solo paso por el reactor en el momento de la electrólisis y con reciclo total en la puesta en marcha para establecer la temperatura e inundación del equipo. Mediante un serpentín de vidrio, conectado a un termostato, ubicado dentro del reservorio de entrada se acondicionó la temperatura del electrolito. Los valores informados a continuación corresponden a la temperatura de salida del sistema, medidos con una termocupla. El potencial catódico se controló con un potencióstato-galvanostato (Wenking HP96-20) contra un electrodo de calomel saturado, puesto en contacto con el catolito a través de una sonda nasogástrica que operó como capilar Haber-Luggin.

La corriente teórica de un reactor electroquímico de placas paralelas con doble canal convergente asumiendo control por transferencia de materia está dada por la Ec.(4.16), descrita en el capítulo anterior. Al igual que en los experimentos con el cilindro rotatorio, fue determinada experimentalmente la magnitud de la viscosidad dinámica y la densidad para la solución 0,1 mol dm⁻³ de H₂SO₄, siendo 8,17 × 10⁻⁴ kg m⁻¹ s⁻¹ y 1006 kg m⁻³ respectivamente. Con la ecuación de Stokes-Einstein se calculó un coeficiente de difusión de 2,03 × 10⁻⁹ m² s⁻¹ y un coeficiente de transferencia de materia

global según Ec.(4.17) y Ec.(4.20) de $1,4 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. A partir de esas magnitudes la corriente teórica resulta 10,4 A.

La Figura 5.6 compara la corriente en función del tiempo para las temperaturas de 30 °C y 46 °C a un potencial catódico de -0,7 V SCE. La línea discontinua representa la corriente teórica, cercana al valor experimental obtenido a 46 °C pero menor debido a que estuvo presente la generación de hidrógeno como reacción secundaria. Se observa a 46 °C un valor de corriente que se mantiene durante 1 hora, demostrando que a esa temperatura el bloqueo por el azufre producido se reduce considerablemente.

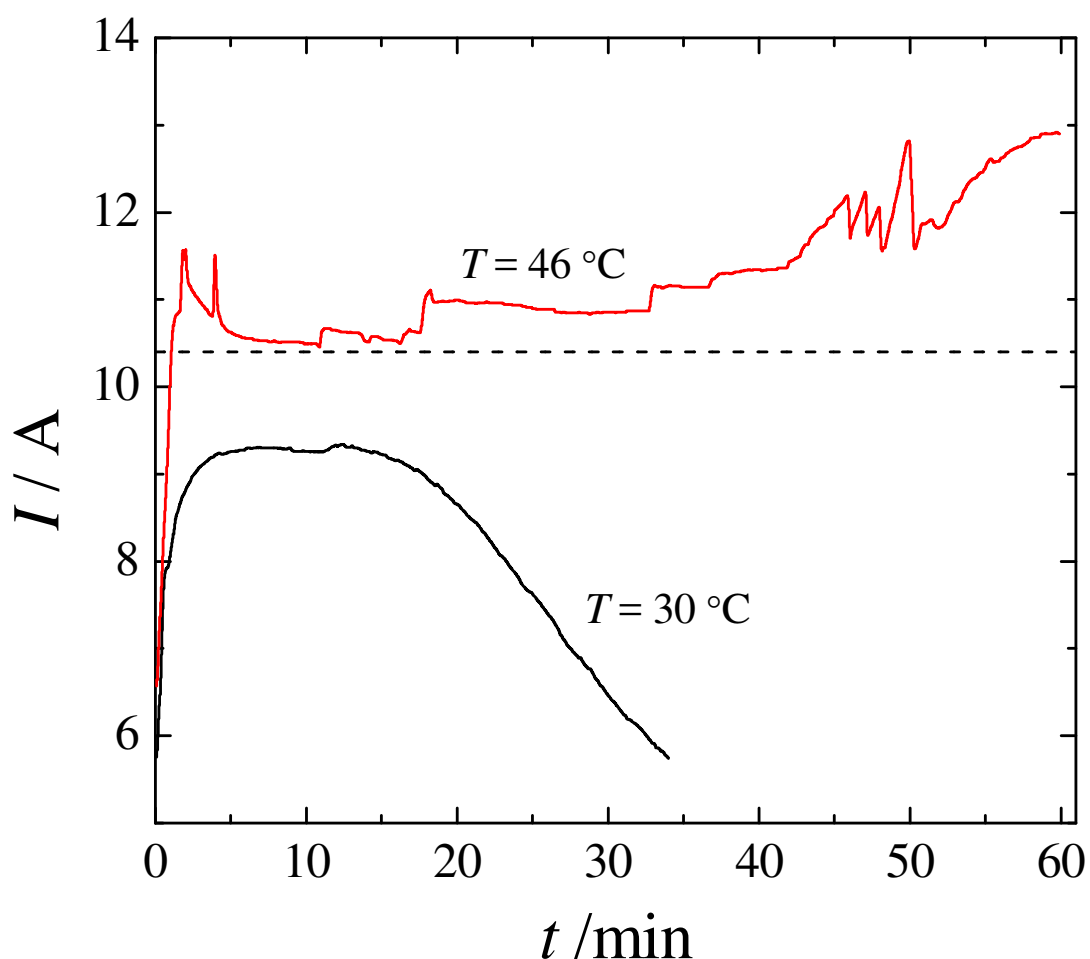


Figura 5.6. Corriente en función del tiempo a diferentes temperaturas. Reactor electroquímico de placas paralelas con doble canal convergente. Cátodo de acero inoxidable 316 L. Electrolito: solución 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 . $Q_1 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $E_{\text{SCE}} = -0,7 \text{ V}$. Línea discontinua: corriente teórica para la reducción de dióxido de azufre según Ec.(4.16).

Las figuras de mérito para comparar el desempeño del equipo a 30 °C y 46 °C se informan en la Figura 5.7. Se corrobora que el funcionamiento apropiado del reactor ocurre a 46 °C y -0,7 V, vs. SCE, donde el voltaje de celda promedio fue 3,12 V, el consumo energético específico 23,6 kWh kg⁻¹, la eficiencia de corriente 45,2 % y la producción específica 29,3 kg m⁻³ h⁻¹. Además el incremento de temperatura mejora el comportamiento del reactor para la producción de azufre coloidal en comparación con los valores informados en el capítulo 4.

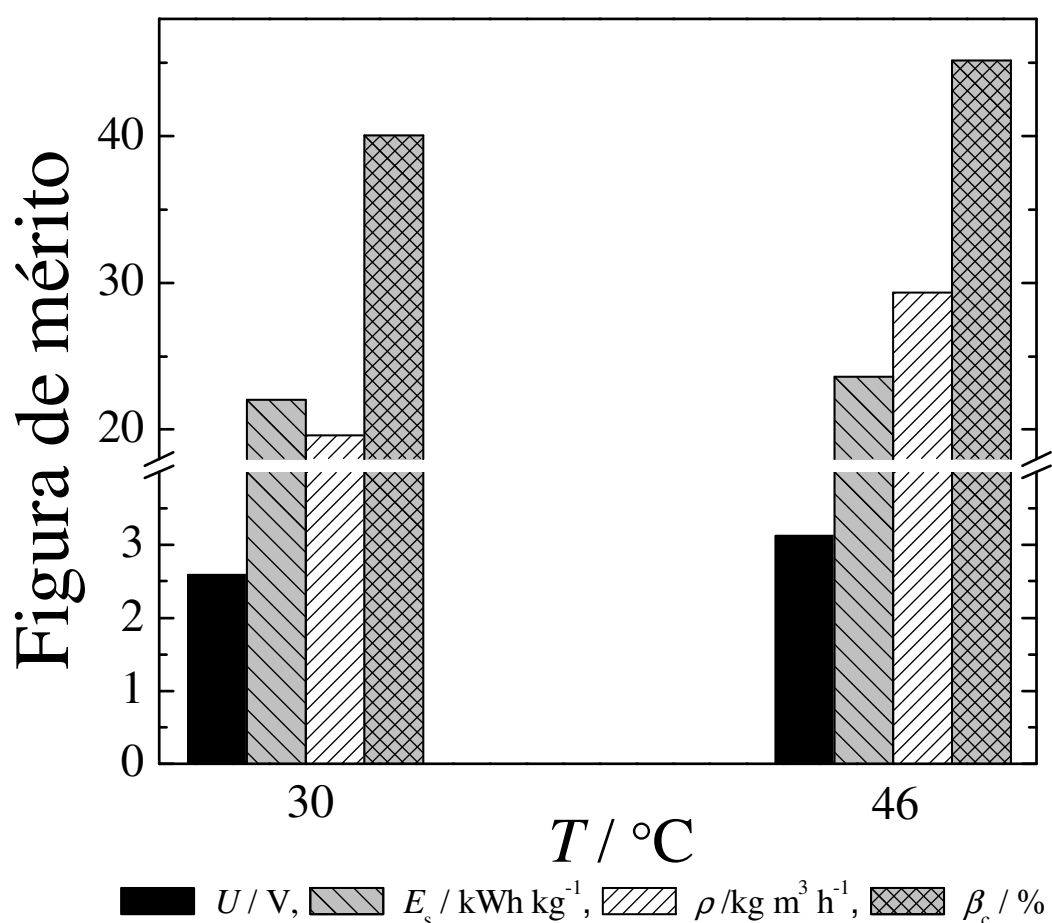


Figura 5.7. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal sobre un electrodo de acero inoxidable 316 L en función de la temperatura. Reactor electroquímico de placas paralelas con doble canal convergente. Electrolito: solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,1 mol dm⁻³ de H₂SO₄. $Q_l = 8,33 \times 10^{-6}$ m³ s⁻¹. $E_{SCE} = -0,7$ V. U , voltaje de celda promedio, E_s , consumo energético específico, ρ , producción específica, β_c , eficiencia de corriente catódica.

5.IV Conclusiones

- El incremento de la temperatura como alternativa para evitar el bloqueo del área catódica es una opción a tener en cuenta para optimizar el desempeño del sistema, obteniendo mejores resultados cuando estuvo presente la generación de hidrógeno como reacción secundaria promoviendo la limpieza del electrodo.
- El mejor desempeño para la producción de azufre coloidal utilizando un reactor electroquímico con electrodo cilíndrico rotatorio se consiguió a 46 °C y un potencial catódico de -0,7 V, vs. SCE. Estos parámetros de operación también fueron corroborados utilizando un reactor con electrodos de placas paralelas y doble flujo convergente.
- De este modo, las acciones combinadas de la generación de hidrógeno junto con el uso de una temperatura apropiada contribuyen a aminorar el bloqueo de la superficie catódica por el azufre producido.

5.V Referencias

- [1] B. Dandapani, B.R. Scharifker, J.O.M. Bockris, Advancing toward technology breakout in energy conversion, A Symposium of the 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 1 (1986) 262.
- [2] D.W. Kalina, E.T. Maas Jr, Indirect hydrogen sulfide conversion—I. An acidic electrochemical process, International Journal of Hydrogen Energy 10 (1985) 157.
- [3] R.H. Dinegar, R.H. Smellie, V.K.L. Mer, Kinetics of the acid decomposition of sodium thiosulfate in dilute solutions, Journal of the American Chemical Society 73 (1951) 2050.
- [4] F.H. Pollard, G. Nickless, R.B. Glover, Chromatographic studies on sulphur compounds : Part IV. The decomposition of acidified thiosulphate and polythionate solutions, Journal of Chromatography A 15 (1964) 518.
- [5] H.E. Morris, R.E. Lacombe, W.H. Lane, Quantitative determination of elemental sulfur in aromatic hydrocarbons, Analytical Chemistry 20 (1948) 1037.
- [6] F. Walsh, A First Course in Electrochemical Engineering, Alresford Press, Alresford, 1993.
- [7] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes, Journal of the Electrochemical Society 101 (1954) 306.

CAPÍTULO 6

ESTUDIO DE LA DESPASIVACIÓN DEL CÁTODO POR
APLICACIÓN DE ULTRASONIDO

Capítulo 6: Estudio de la despasivación del cátodo por aplicación de ultrasonido

6.1 Introducción

En los capítulos previos se discutieron alternativas para evitar el bloqueo de la superficie catódica, producido por la generación de azufre elemental como reacción catódica. Se optó por implementar: (i) limpieza mecánica utilizando paletas rascadoras; (ii) generación de hidrógeno, disminuyendo la eficiencia de corriente pero incrementando la producción específica de azufre por el aumento del coeficiente de transferencia de materia; (iii) mayores temperaturas de trabajo.

Otra alternativa a explorar para la limpieza del área catódica es el uso de ultrasonido. Éste se genera a partir de la transmisión de energía mecánica en forma de ondas sonoras generalmente mayores a 20 kHz. Debido a la frecuencia de trabajo se forman continuas depresiones y sobrepresiones que aparecen y desaparecen en cuestión de microsegundos en el líquido, este fenómeno se denomina cavitación. En los sistemas acuosos, cada burbuja de cavitación actúa como un punto caliente localizado que genera temperaturas de aproximadamente 4000 °K y presiones superiores a 100 MPa [1]. La implosión ocurre con una densidad de colisión de $1,5 \text{ kg cm}^{-2}$ y gradientes de presión de 2 TPa cm^{-1} , con tiempos de vida inferiores a $0,1 \mu\text{s}$ y tasas de enfriamiento superiores a 10^{10} K s^{-1} . Las ondas sonoras se producen cuando se aplica una diferencia de potencial a un material cerámico piezoléctrico, el mismo modifica su volumen transformando la energía eléctrica en mecánica. Si se repite ese proceso de manera oscilatoria en períodos cortos, se generan ondas mecánicas que son transferidas a través del medio en contacto con la cerámica, generalmente un metal, y desde ahí hacia un fluido donde se producen las cavitaciones.

La introducción de vibraciones directas sobre una superficie sólida es la base de muchas aplicaciones de ingeniería, incluyendo soldadura, perforación, corte y extracción de tubos. Las aplicaciones de perforación y corte también se han convertido en un importante desarrollo en el campo de la cirugía.

La aplicación de ondas ultrasónicas en un sistema electroquímico se denomina sonoelectroquímica [1, 2]. La primera implementación se remonta a la década de 1930 en el trabajo de Moriguchi [3], donde demostró que la electrolisis de agua bajo sonificado con un electrodo de platino tuvo lugar a voltajes más bajos y corrientes mayores que en condiciones normales, es decir silenciosas. Posteriormente, la investigación en este

campo fue llevada a cabo principalmente en el campo de la metalurgia [4], ocupándose de mejorar la eficacia de la galvanoplastia y la calidad de los depósitos. Sin embargo, el término "sonoelectroquímica" surgió en 1990 [5].

Las ventajas resultantes por el sonicado son un aumento de la transferencia de materia y energía debido a la ruptura de la capa límite, mejoras en la selectividad, bajos sobrepotenciales, desgaseado de la superficie de los electrodos, disminución del ensuciamiento superficial y cambios de los mecanismos de reacción [6, 7].

En el tratamiento de soluciones diluidas son necesarias buenas condiciones de transferencia de materia para disminuir el tamaño de los equipos o los tiempos de reacción, por ello en la bibliografía se destacan trabajos orientados al tratamiento de efluentes que implementan esta tecnología.

Joyce *et al.* [8] demostraron que la aplicación de ultrasonido resulta eficaz para mejorar la eficiencia del cloro como biocida. El objetivo de ese estudio fue investigar el efecto combinado de la electroquímica y el sonicado en el tratamiento de desinfección mediante la producción de hipoclorito *in situ* a partir de una solución de NaCl. Los materiales de electrodo investigados fueron grafito, cobre y acero inoxidable. Los resultados destacaron el desempeño del ánodo de grafito por obtener mayor eliminación de microorganismos sin sufrir erosión. Además la acción mecánica del sonicado redujo el voltaje de celda del reactor y mejoró la susceptibilidad de las bacterias al ataque por hipoclorito por daño directo o debilitamiento de la pared celular.

Lorimer *et al.* [9] investigaron la eliminación de un colorante por sonólisis, electrólisis y la combinación de ambos procesos. El proceso electroquímico consistió en la formación de hipoclorito empleando un par de electrodos de platino. La decoloración se logró utilizando el proceso electroquímico, mejorando su desempeño en presencia de ultrasonido a una frecuencia de 20 kHz.

Pollet *et al.* [10] estudiaron el efecto del sonicado sobre la recuperación electroquímica de plata de soluciones de procesamiento fotográfico. Utilizaron un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio de acero inoxidable. Obtuvieron un aumento de la velocidad de reacción y una reducción del potencial catódico a partir de la aplicación de ultrasonido. Además experimentaron con la geometría del sistema colocando la sonda ultrasónica de manera paralela o perpendicular a la cara lateral del cilindro. Consiguieron mayores corrientes con la geometría en paralelo a velocidades de rotación entre 1500 y 2000 rpm.

Iordache *et al.* [11] investigaron la degradación sonoelectroquímica de los iones CN^- en electrodos de aluminio, titanio, níquel, cobre, acero inoxidable y grafito. El aluminio demostró poseer mejores propiedades electrocatalíticas para la reacción de oxidación del cianuro. Además se destaca la estabilidad de la corriente en presencia de ultrasonido debido a la continua activación de la superficie electroactiva.

La reducción del dióxido de azufre para producir azufre coloidal es una reacción heterogénea que da un producto sólido el cual cubre el área superficial del electrodo. Por lo tanto, para el desarrollo de esta tesis los efectos de la aplicación de ultrasonido en este sistema resultan atractivos para ser implementados.

El objetivo de este capítulo es analizar un reactor, basado en un electrodo cilíndrico rotatorio, acoplando la generación de ultrasonido para producir azufre coloidal aminorando la pasivación del cátodo.

6.II Diseño del reactor con ultrasonido

Los experimentos se realizaron en el reactor representado en la Figura 6.1. El cuerpo cilíndrico se construyó en acrílico, con 102 mm de diámetro interno y 138 mm de alto. Como electrodo de trabajo se utilizó un cilindro de acero inoxidable 316 L de 22 mm de diámetro y 38 mm de largo, con un área superficial de $26,26 \text{ cm}^2$. Estuvo delimitado por dos manguitos cilíndricos de teflón de 30 mm de diámetro en la parte inferior y 37,5 mm en la superior. Los manguitos sobresalieron del cátodo y formaron un ángulo recto con él, así, se aminoró el aumento marcado de la densidad de corriente en los bordes del electrodo, homogeneizando la distribución de corriente primaria a lo largo de la altura del cilindro. La superficie catódica fue pulida hasta papel de lija 2500 y lavada con agua destilada. Como contraelectrodo se utilizaron 3 alambres de platino de 1 mm de diámetro y 100 mm de largo, ubicados a 120° de manera concéntrica al electrodo central a una distancia de 24 mm. El electrodo de referencia, calomel saturado, se conectó a un capilar Luggin, ubicado en la región media del electrodo de trabajo. La distancia entre el capilar y el electrodo de trabajo fue de 0,2 mm asegurando una caída óhmica menor a 5 mV. La temperatura del sistema se mantuvo constante en 30°C mediante un serpentín de vidrio, adosado a la cara interna del reactor y conectado a un baño termostático.

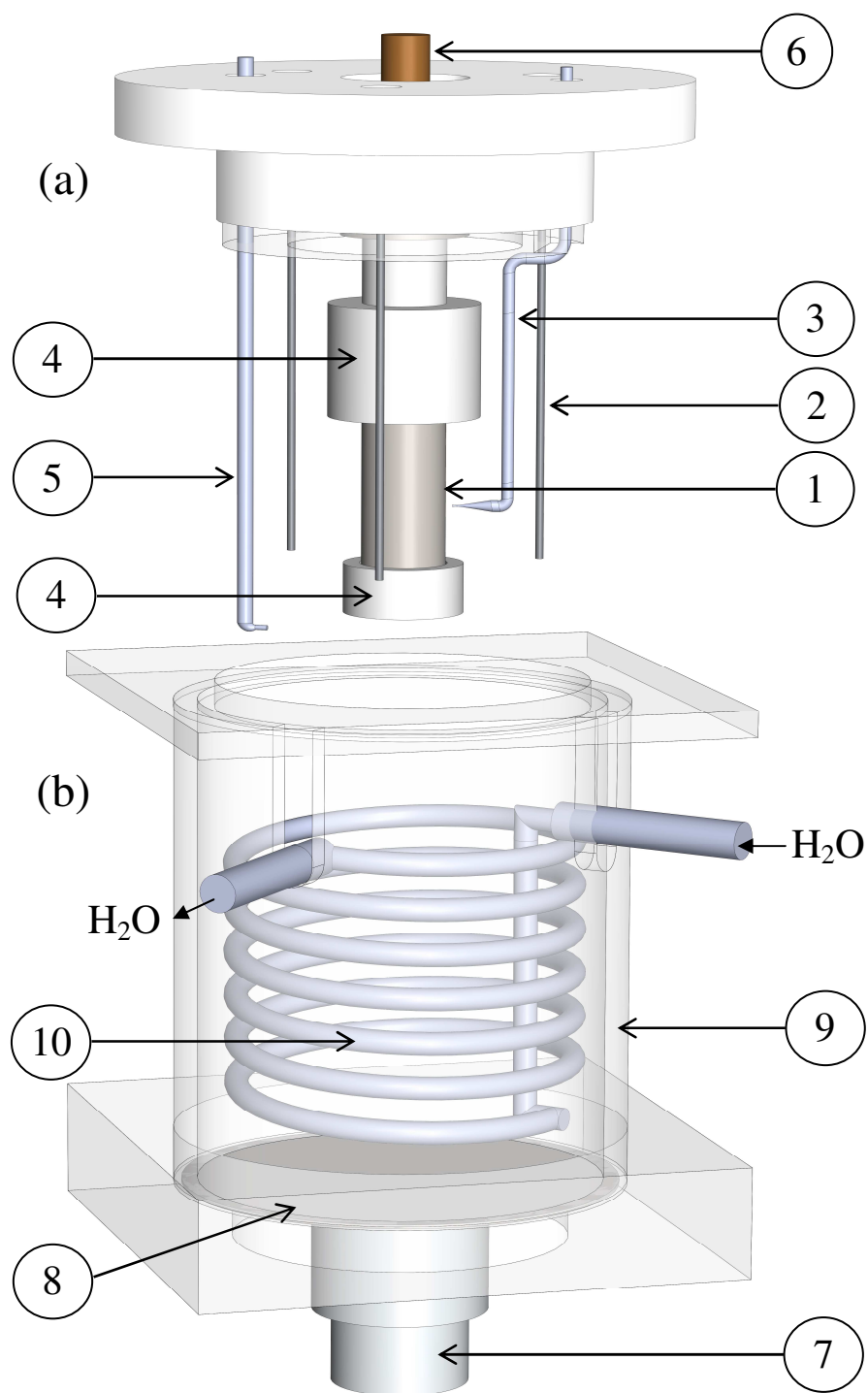


Figura 6.1. Representación esquemática del reactor con cilindro rotatorio. (a) Arreglo de los electrodos. (b) Reactor electroquímico. (1) Electrodo de trabajo. (2) Contraelectrodo. (3) Capilar Luggin. (4) Cilindros de teflón. (5) Burbujeador. (6) Eje del electrodo. (7) Transductor ultrasónico. (8) Disco de acero inoxidable. (9) Contenedor de electrolito. (10) Serpentín de enfriamiento de vidrio.

El fondo del reactor fue un disco plano de acero inoxidable a cuya cara externa se unió firmemente la fuente de ultrasonido, mediante un tornillo roscado y mejorando su adherencia con pasta de plomería. La ubicación del transductor en el centro permitió una distribución simétrica del campo ultrasónico dentro del reactor. La parte superior del sonicador se colocó verticalmente a 10 mm de la base del cilindro rotatorio. El diámetro del generador ultrasónico fue 45 mm con una superficie de 15,9 cm². La excitación del transductor se llevó a cabo mediante la plaqueta de control de la Figura 6.2. El sistema ultrasónico se examinó mediante un osciloscopio para corroborar que la mínima impedancia en el transductor correspondió a la frecuencia de 40 kHz. Tanto el emisor de ultrasonido como la plaqueta de control fueron adquiridos en Angelinvestment (contacto: richiezhang2010@163.com, China).



Figura 6.2. Fotografía de la plaqueta de control del emisor ultrasónico.

6.III Caracterización del sistema ultrasónico

Para poder determinar la fracción de la potencia entregada que es absorbida en el volumen de electrolito del reactor es necesario utilizar un método estandarizado. La técnica seleccionada con mayor frecuencia por su simplicidad es la calorimetría [12-14]. La hipótesis principal del método calorimétrico supone que toda la energía acústica absorbida es transformada en calor. El fluido calorimétrico empleado fue agua desionizada. A partir de un balance de energía se obtiene que el calor generado por la aplicación de ultrasonido, Q , produce un aumento de temperatura del sistema, es decir:

$$Q = (m + E_q) C_p (T_f - T_0) \quad (6.1)$$

Siendo m la masa de agua del reactor, E_q el equivalente en agua del sistema, C_p el calor específico, T_f la temperatura final y T_0 la temperatura inicial.

La suma de la masa de fluido y el equivalente en agua se determinó a partir del calor generado por una resistencia eléctrica sumergida en el reactor. Se trabajó con una corriente de 1,5 A durante 10 minutos monitoreando el voltaje aplicado de manera manual. El cambio temporal de la temperatura se adquirió mediante una termocupla conectada a un multímetro (VA18B Fullenergy) acoplado a un computador mediante un sensor optoelectrónico. Se dejó reposar el sistema por 10 minutos y consecutivamente, se cuantificó la potencia entregada por el sistema ultrasónico durante 5 minutos, en este período no fue posible medir la temperatura debido a interferencias electrónicas en el sistema, por ello se adquirieron valores de temperatura durante 15 minutos con el sistema silencioso al final de cada experimento.

La Figura 6.3 informa los resultados de tres ensayos calorimétricos. Se percibe en todos los casos un aumento inicial de la temperatura debido al paso de corriente por la resistencia eléctrica, un período posterior de reposo donde el sistema se enfría seguido por un calentamiento causado por el sonicado. Aplicando la Ec.(6.1) se obtuvieron 20,9 W disipados para una potencia eléctrica entregada por el sistema ultrasónico de 50 W a 40 kHz, alcanzando un rendimiento del 41,8 %. Así, teniendo en cuenta el área del transductor resulta una intensidad ultrasónica de $1,3 \text{ W cm}^{-2}$.

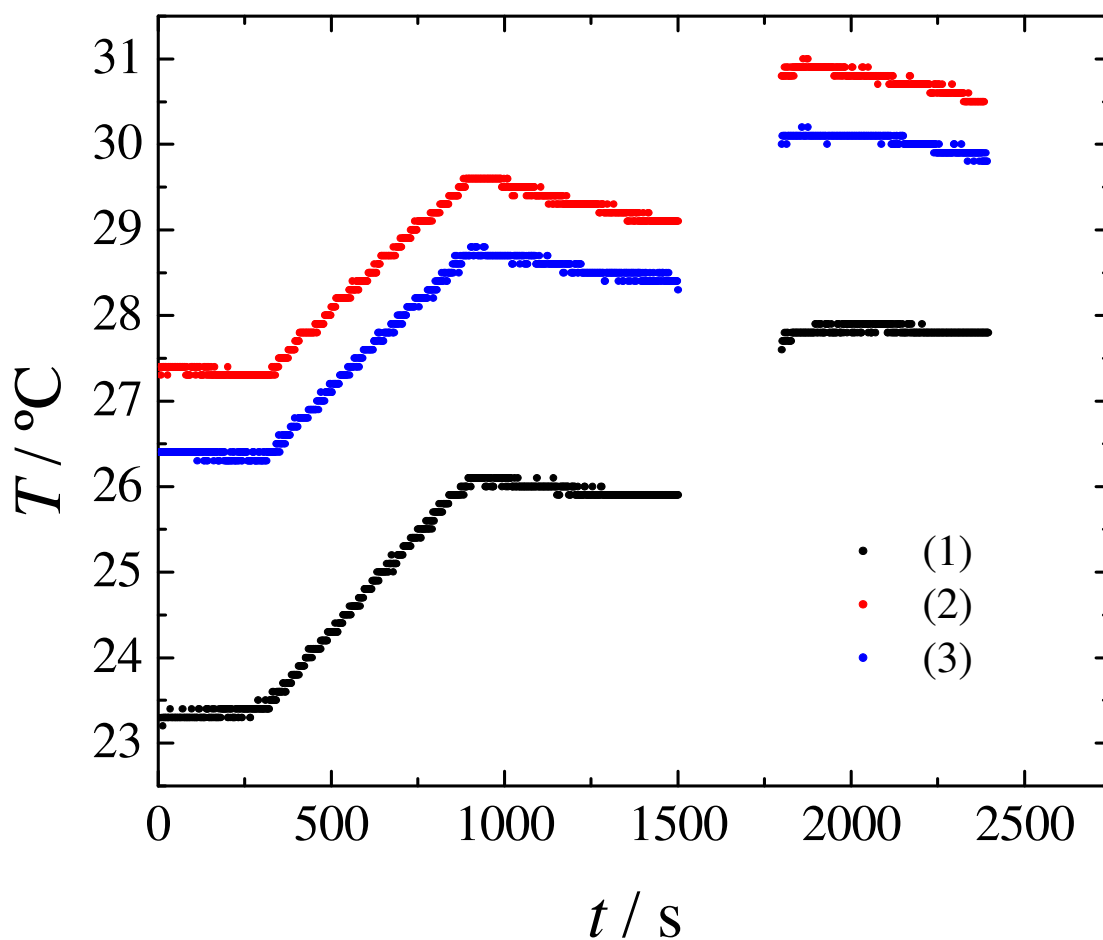
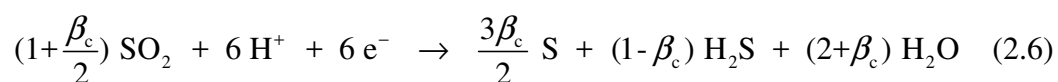


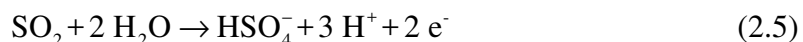
Figura 6.3. Variación temporal de la temperatura para determinar la potencia entregada por el sistema ultrasónico. Fluido calorimétrico: agua desionizada. Generador de ultrasonido de 50 W a 40 kHz.

6.IV Experimentos utilizando un electrolito monofásico

En los experimentos con electrolito monofásico se utilizó una solución 5 g dm⁻³ de SO₂ en 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ como electrolito soporte a 30 °C. Así, en el cátodo tiene lugar la reducción del dióxido de azufre según:



Y en el ánodo la oxidación mediante:



Se trabajó de manera potencioestática, salvo para las curvas de polarización, con un volumen de solución de 0,5 dm³. El voltaje de celda fue adquirido periódicamente de manera manual y la corriente mediante un multímetro digital conectado a un computador.

Al finalizar los experimentos el pH de la solución se ajustó a valores superiores a 7 facilitando la precipitación del azufre producido, el cual fue determinado mediante la técnica volumétrica descrita en capítulos anteriores [15].

La figura 6.4 informa las curvas de polarización catódicas obtenidas utilizando el electrodo cilíndrico rotatorio para el sistema silencioso y durante la aplicación de ultrasonido con una velocidad de barrido de 2 mV s⁻¹. La línea continua representa a la solución de trabajo sonicada, la línea quebrada para el sistema silencioso y la línea punteada para el electrolito soporte en condiciones silenciosas. La línea quebrada evidencia que la reducción de dióxido de azufre presenta un control cinético combinado de transferencia de carga y de materia. En un rango de potenciales cercano a -0,5 V, vs. SCE, la reacción ocurre bajo condiciones de corriente límite. A potenciales más negativos que -0,5 V, vs. SCE, se presenta la generación de hidrógeno como reacción secundaria. La línea quebrada y la línea punteada corroboran los resultados obtenidos previamente para el disco rotatorio. De la misma manera, la comparación entre la línea quebrada y la continua demuestra que el ultrasonido incrementa la velocidad de reducción de SO₂ mejorando las características cinéticas de la reacción, probablemente debido a la acción de limpieza de la superficie del electrodo. Además incrementa el coeficiente de transferencia de materia a causa de la agitación producida por el sonificado. Un resultado similar se informa en el trabajo realizado por Lorimer *et al.* [6] para la deposición de plata con un electrodo de cilindro rotatorio, donde la corriente límite se incrementó para velocidades de rotación menores a 1000 rpm. Estos autores discutieron una posible contribución del sonificado a la cinética y sugirieron que el factor principal fue la disrupción de la capa difusional debido al efecto de cavitación.

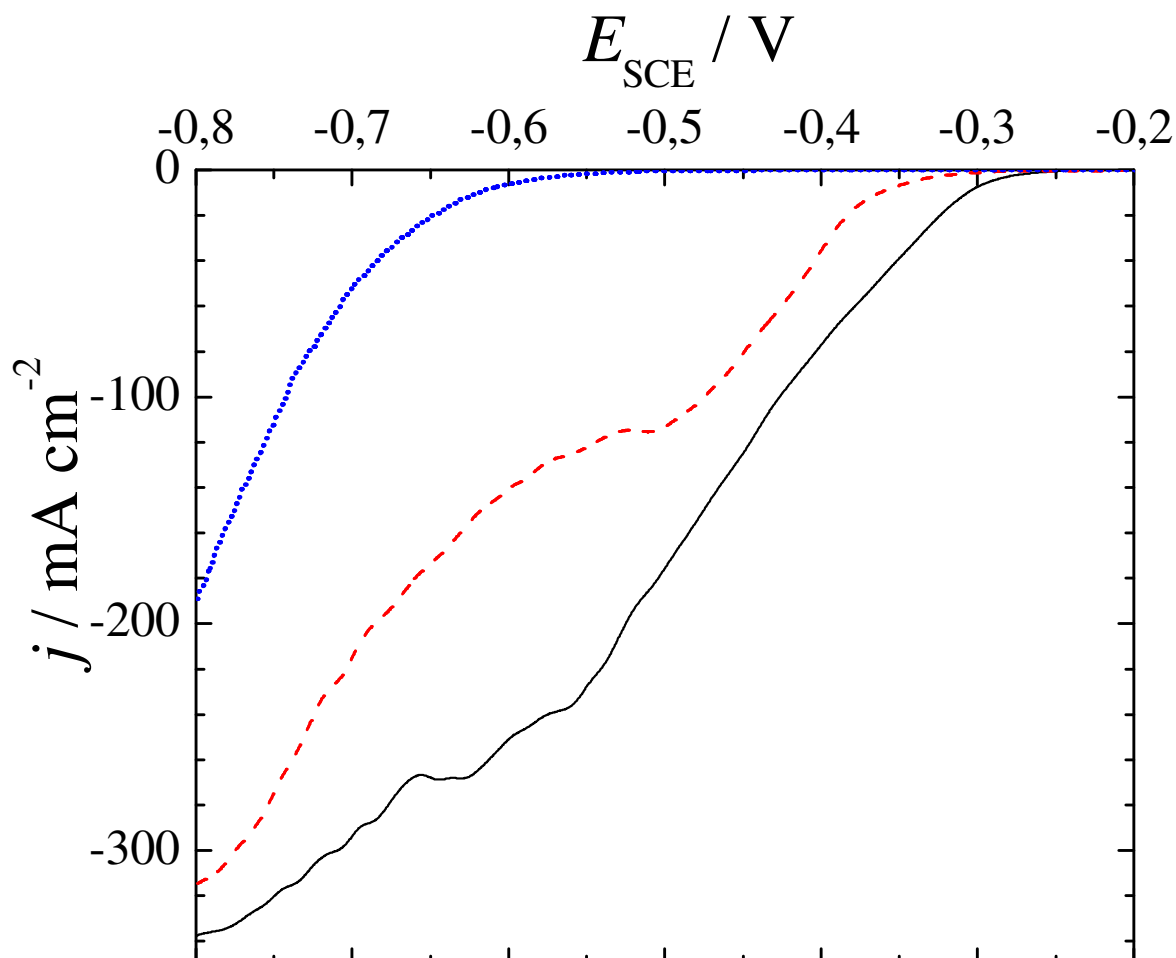


Figura 6.4. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la reducción de SO_2 utilizando un electrodo cilíndrico rotatorio. Solución: $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. Línea continua: aplicación de ultrasonido. Línea quebrada: sin aplicación de ultrasonido. Línea de puntos: electrolito soporte. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial: 2 mV s^{-1} .

La Figura 6.5 condensa curvas típicas de la corriente total en función del tiempo para los experimentos en ausencia y presencia de ultrasonido en el electrolito monofásico. Cuando se conectó la corriente, la superficie catódica se recubrió por una capa delgada y adherente de color gris oscuro. El análisis por EDS de una muestra raspada de esa superficie reveló la presencia de azufre, níquel y hierro como los elementos mayoritarios, además de oxígeno. Por lo tanto, puede asumirse la formación de compuestos sulfurados de hierro y níquel, provenientes de la reacción del sulfuro de hidrógeno, generado catódicamente mediante la Ec.(2.5), con los iones níquel y hierro

de la corrosión del electrodo. Entre esos compuestos, el FeS_2 es reconocido como buen catalizador para la hidrogenación de dióxido de azufre a sulfuro de hidrógeno pero puede ser envenenado por la presencia de azufre elemental, mientras que el grupo de los óxidos metálicos del hierro se reconocen como catalizadores para la hidrogenación de SO_2 a azufre [16-18]. Por lo tanto al inicio de los experimentos se espera la formación de sulfuro de hidrógeno, requiriendo una mayor corriente dado que es necesario 6 electrones para su producción por reducción de dióxido de azufre. Del mismo modo, la generación de sulfuro de hidrógeno en el cátodo mejora la transferencia de masa del dióxido de azufre a la superficie del electrodo, por convección inducida por burbujas, incrementando aún más la corriente. Por otro lado, luego de un corto período la capa de hierro sulfurado en el cátodo se envenena, la producción de sulfuro de hidrógeno se restringe y la formación de azufre se vuelve relevante cubriendo el electrodo con una gruesa capa amarilla, bajo condiciones silenciosas. Sin embargo, la aplicación de ultrasonido permite despegar el azufre adherido al cátodo, corroborando la eficiencia del sonificado para su limpieza y obteniendo al final de los experimentos una superficie de color gris oscuro. Bajo condiciones silenciosas o ultrasónicas, la reproducibilidad de la corriente fue difícil de conseguir en el comienzo de los experimentos, esto se atribuyó al cambio impredecible de selectividad en la reducción de dióxido de azufre, según lo discutido anteriormente. La Figura 6.5 demuestra que el uso de ultrasonido aumenta la corriente en los tiempos intermedios de los experimentos pero en tiempos más largos la corriente se aproxima a un valor constante ligeramente superior al obtenido en condiciones silenciosas.

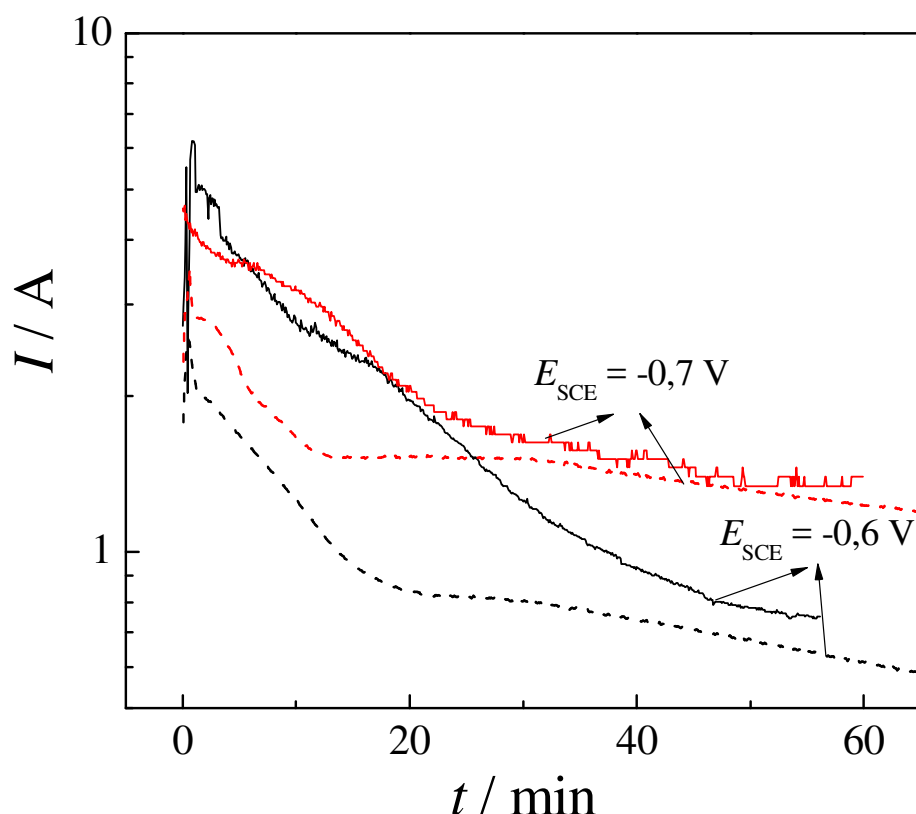


Figura 6.5. Corriente en función del tiempo para la producción de azufre coloidal en un sistema monofásico. Línea continua: con aplicación de ultrasonido. Línea quebrada: sistema silencioso. Electrolito: $5 \text{ g dm}^{-3} \text{ SO}_2$ en $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 6.6 compara las figuras de mérito con y sin aplicación de ultrasonido, líneas continuas y discontinuas respectivamente, para el sistema monofásico en función del potencial catódico. Los datos para el sistema silencioso corresponden a los informados en el capítulo 3. Las figuras de mérito fueron evaluadas con las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.4) definidas previamente. Como puede ser previsto, en ambos casos, se observa un aumento en el voltaje de celda, U , en el consumo específico de energía, E_s , y una disminución en la eficiencia de corriente, β_c , cuando el potencial catódico se vuelve más negativo. Este comportamiento es consecuencia de la generación del hidrógeno como reacción catódica secundaria. La eficiencia de corriente para la producción de azufre bajo ultrasonido es aproximadamente el doble del valor para el sistema silencioso en el rango de potencial entre $-0,5 \text{ V}$ a $-0,7 \text{ V}$. Sin embargo, para valores más negativos donde la generación de hidrógeno se hace significativa se obtuvieron eficiencias de corriente similares para ambos sistemas. El uso de ultrasonido

produce una mejora importante en la eficiencia de la corriente y valores similares de voltaje de celda. La combinación de ambos parámetros resulta en una fuerte disminución del consumo energético específico. El valor medio de la producción específica, ρ_{medio} , se aproxima a un máximo para potenciales catódicos más negativos que -0,6 V. Igualmente, se observa un aumento significativo en la producción específica, superior a 5 veces, con la aplicación del ultrasonido. La mejora del desempeño del reactor puede atribuirse a que la presencia de ultrasonido produce simultáneamente varios efectos que contribuyen a optimizar la formación de azufre coloidal. Entre ellos pueden citarse: el aumento de la transferencia de materia de dióxido de azufre a la superficie del cátodo, el desprendimiento del azufre generado en la superficie del electrodo y la liberación de los gases producidos en el cátodo por las reacciones secundarias.

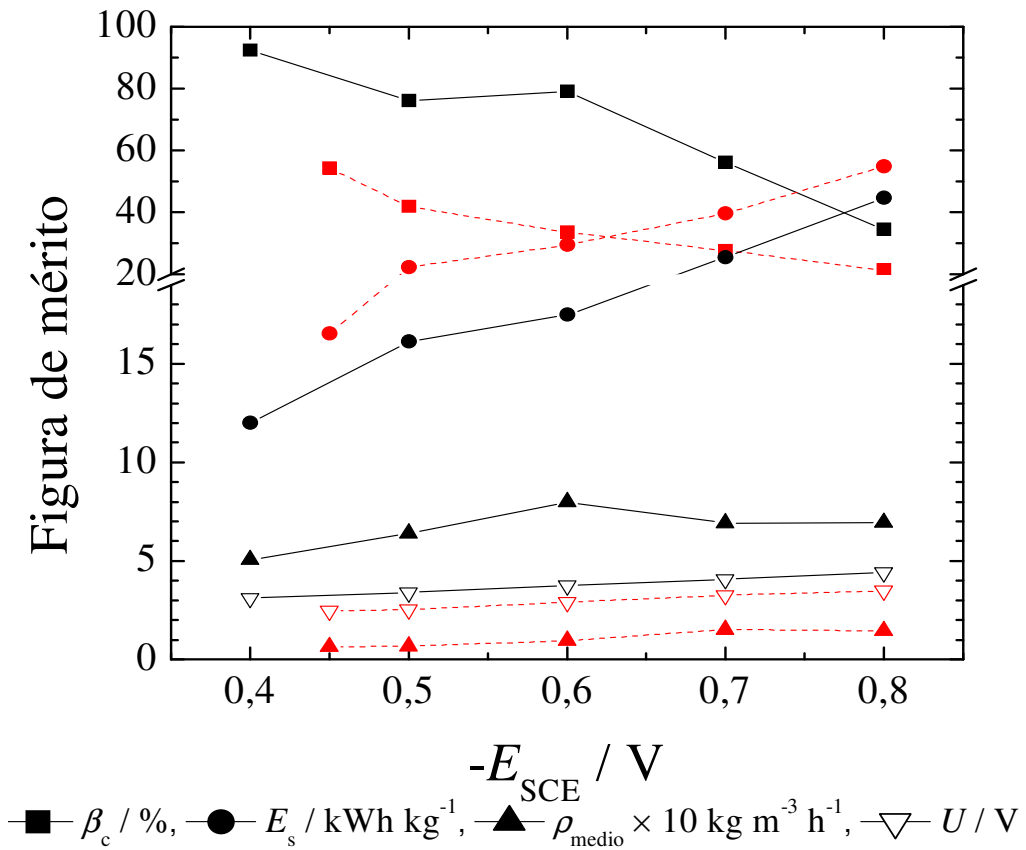


Figura 6.6. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal en un cátodo cilíndrico rotatorio en función del potencial en un sistema monofásico. Línea continua: con aplicación de ultrasonido. Líneas quebradas: sistema silencioso. Electrolito: 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 como electrolito soporte. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30^\circ \text{C}$.

Un parámetro relevante que también caracteriza el proceso es la selectividad hacia la producción de azufre, definida como [19]:

$$Y_s = \frac{\text{moles de azufre formados}}{\text{moles de dióxido de azufre reaccionados}} \quad (6.2)$$

Recordando la Ec.(2.5) y la ley de Faraday, el número de moles de azufre formados, n_s , está dado por:

$$n_s = \frac{\beta_c \int_0^t Idt}{4F} \quad (6.3)$$

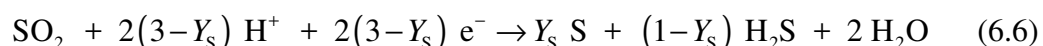
Análogamente, el número de moles de dióxido de azufre reaccionados, n_r , es:

$$n_r = \frac{(2 + \beta_c) \int_0^t Idt}{12F} \quad (6.4)$$

Combinando las Ec.(6.3) y (6.4) en la Ec.(6.2) y reordenadas resulta:

$$Y_s = \frac{3\beta_c}{2 + \beta_c} \quad (6.5)$$

La Ec.(6.5) es válida para potenciales mayores a -0,5 V, vs. SCE, donde la reducción de dióxido de azufre ocurre sin reacciones secundarias. Combinando la Ec.(6.5) con la Ec.(2.5) resulta:



Esta ecuación representa la reducción de dióxido de azufre en función de la selectividad. La producción de azufre elemental es máxima cuando este parámetro tiende a 1 y mínima, dando lugar a la generación de sulfuro de hidrógeno, cuando vale 0. Considerando las eficiencias de corriente informadas en la Figura 6.6, la selectividad

hacia la producción de azufre es 58 % para el sistema silencioso y 89 % con sonicado, revelando que el ultrasonido incrementa la selectividad hacia la generación de azufre. La mejora en la selectividad puede ser explicada teniendo en cuenta que el azufre depositado en la superficie del electrodo es removido continuamente por el ultrasonido permitiendo continuar con su producción. Este resultado provee evidencia complementaria a las investigaciones en electrosíntesis orgánica realizadas por Cognet *et al.* [20], quienes reconocen como aspecto remarcable que la selectividad se encuentra muy afectada durante el sonicado. Así, los resultados informados en la Figura 6.6 demuestran que la aplicación de ultrasonido es completamente beneficiosa para la producción de azufre coloidal en un sistema monofásico.

6.V Experimentos utilizando un electrolito bifásico

Para los experimentos bifásicos, gas-líquido, se burbujeó, mediante un distribuidor de gases ubicado en la parte inferior del electrodo rotatorio, una mezcla de 5 % SO₂ y 95 % N₂ a 0,1 MPa en una solución 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Se empleó un caudal volumétrico gaseoso de $1,41 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a presión y temperatura ambiente, burbujeado en el electrolito soporte durante 30 minutos antes de cada experimento. La concentración de dióxido de azufre bajo las condiciones de trabajo resultó 2,7 g dm⁻³, determinada por iodimetría. Así, el SO₂ reaccionó con un exceso de yodo y luego el remanente fue titulado con una solución valorada de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador [21].

La Figura 6.7 muestra curvas típicas de la corriente total en función del tiempo para los experimentos con aplicación de ultrasonido en un electrolito bifásico. Comparando las Figuras. 6.5 y 6.7 puede observarse un aumento de la corriente para el sistema bifásico y una pequeña disminución a lo largo del tiempo, permaneciendo casi constante durante todo el experimento para el valor de potencial catódico de -0,8 V, vs. SCE.

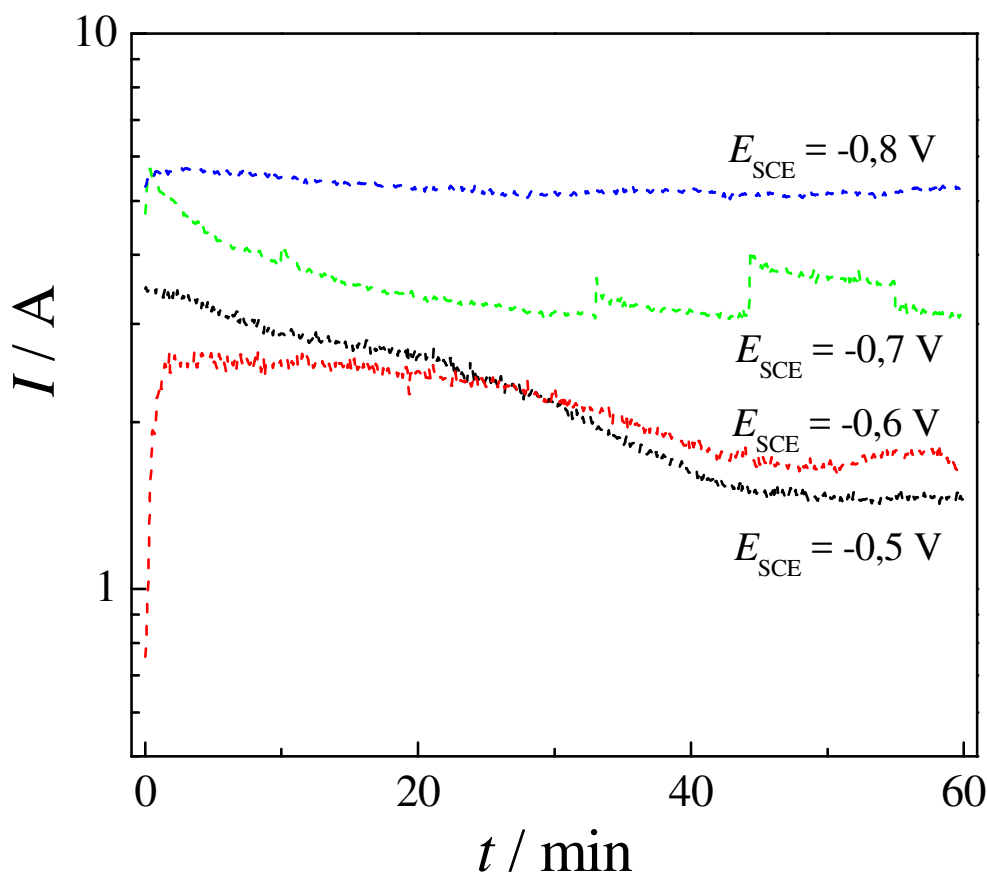


Figura 6.7. Corriente en función del tiempo para la producción de azufre coloidal en un sistema bifásico con aplicación de ultrasonido. Electrolito: dispersión gaseosa 5 % de SO_2 y 95 % de N_2 en una solución $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . Caudal volumétrico gaseoso: $1,41 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 6.8 informa las figuras de mérito para la producción de azufre coloidal en el sistema bifásico en función del potencial catódico, obteniendo un comportamiento similar al descrito en la Figura 6.6 para el sistema monofásico. Ambas figuras revelan que a un potencial catódico cercano a $-0,7 \text{ V}$ se obtiene el valor máximo de la producción específica concordando con los resultados informados en capítulos anteriores. Debe observarse que el experimento a $-0,8 \text{ V}$ muestra una ligera mejoría de la producción específica pero con un fuerte incremento en el consumo energético específico. La selectividad para la producción de azufre en el sistema bifásico fue 91 %, similar al valor para el caso monofásico, ambos en condiciones ultrasónicas.

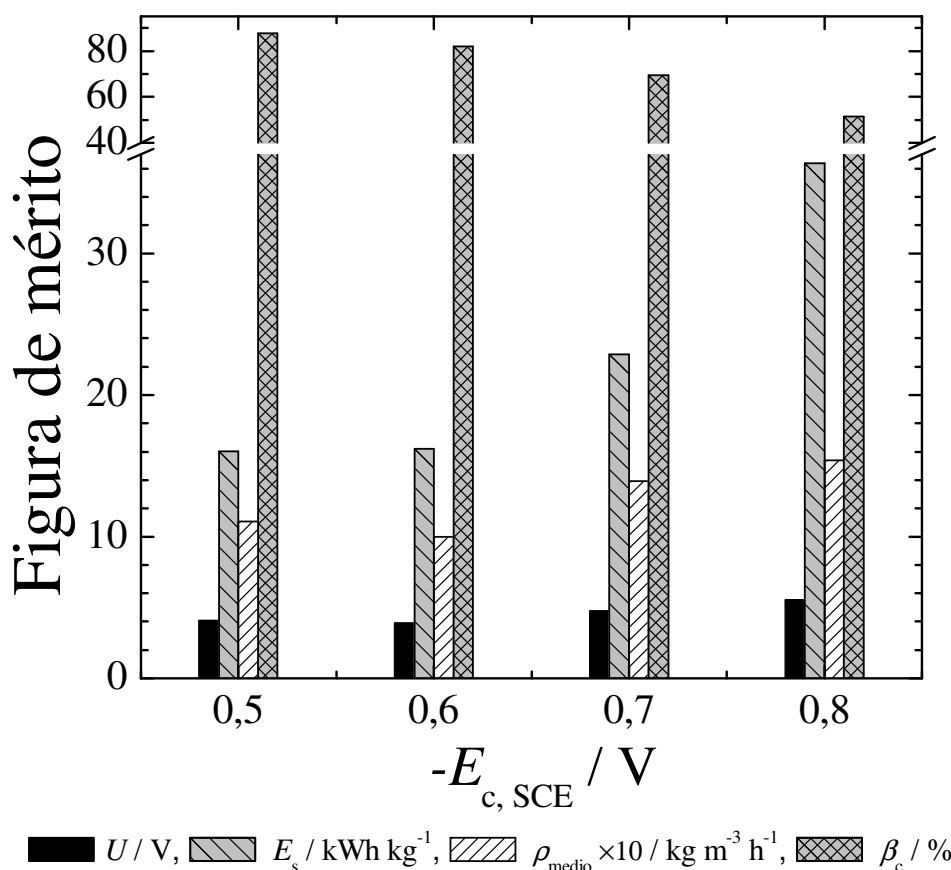


Figura 6.8. Figuras de mérito para la producción de azufre coloidal, utilizando un electrodo cilíndrico rotatorio, en función del potencial catódico, bajo la aplicación de ultrasonido en un sistema bifásico. Electrolito: dispersión gaseosa 5 % de SO_2 y 95 % de N_2 en una solución $0,5\ mol\ dm^{-3}$ de H_2SO_4 . Caudal gaseoso: $1,41 \times 10^{-5}\ m^3\ s^{-1}$. $\omega = 500\ rpm$. $T = 30\ ^\circ C$.

La Figura 6.9 compara las figuras de mérito para el sistema bifásico con las obtenidas en el sistema monofásico con aplicación de ultrasonido. Se observa que la eficiencia de corriente, el consumo energético específico y el voltaje de celda son muy similares en ambos casos, con una ligera mejora en β_c y E_s para el sistema bifásico. Sin embargo, la selectividad obtenida en el sistema gas-líquido duplica el valor dado en el caso monofásico, como consecuencia de la mayor corriente medida cuando se introdujo una fase gaseosa en el reactor, tal como se revela comparando las Figuras 6.5 y 6.7. De la Figura 6.9 se concluye que la acción combinada del efecto del ultrasonido y una fase gaseosa adicional mejora el desempeño del reactor resultando un valor de 70 % para la eficiencia de la corriente, $1,4\ kg\ m^{-3}\ h^{-1}$ para la producción específica media con un

consumo energético específico de 23 kWh kg^{-1} cuando el potencial catódico es de $-0,7 \text{ V vs. SCE}$.

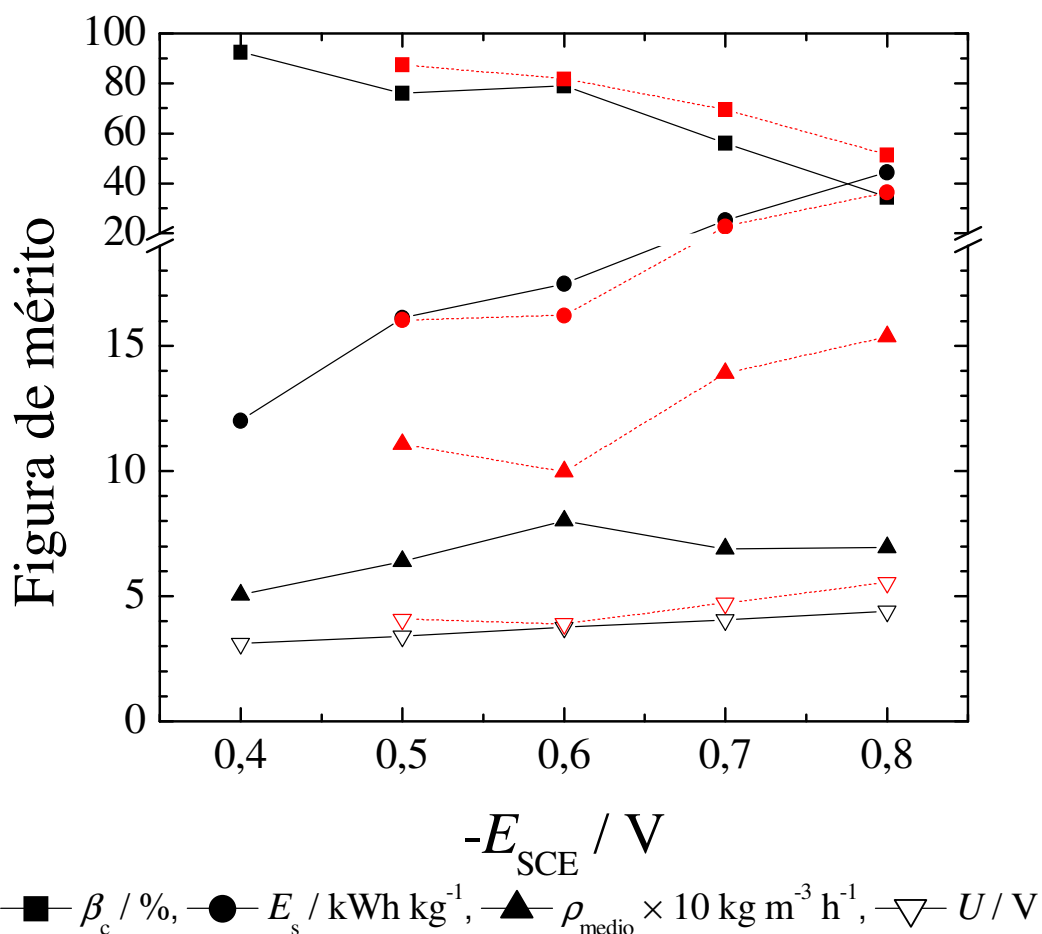


Figura 6.9. Comparación entre las figuras de mérito para la producción de azufre coloidal entre el sistema bifásico y monofásico. Líneas continuas: sistema monofásico. Electrolito: 5 g dm^{-3} de SO_2 en $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 como electrolito soporte. Líneas quebradas: sistema bifásico. Electrolito: dispersión gaseosa 5 % de SO_2 y 95 % de N_2 en una solución $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . Caudal gaseoso: $1,41 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.VI Comparación de los datos experimentales con las predicciones teóricas

Para un electrodo cilíndrico rotatorio, se considera que el electrolito está en condiciones de mezcla perfecta en todo momento. Suponiendo que la reducción del dióxido de azufre tiene lugar bajo condiciones de corriente límite, el comportamiento temporal de la concentración de dióxido de azufre, c , está dada por [22]:

$$c(t) = c(0)\exp(-k_m a_e t) \quad (5.4)$$

Donde a_e es la superficie específica referida al volumen del electrolito y k_m es el coeficiente de transferencia de materia. En este caso, el área interfacial para la transferencia de materia no puede determinarse con precisión. Por esta razón, la transferencia de materia se analizará en términos de coeficientes de transferencia por unidad de volumen de reactor, $k_m a_e$, en lugar de unidad de área interfacial, k_m . El producto $k_m a_e$ también se denomina coeficiente volumétrico de transferencia de materia.

De acuerdo con la Ec.(2.5), la corriente límite para la reducción de dióxido de azufre está dada por:

$$j_{\text{lim}}(t) = \frac{12}{2 + \beta_c} F k_m c(t) \quad (6.8)$$

y el balance de materia para la producción de azufre resulta:

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{M}{4F} S \beta_c j_{\text{lim}}(t) \quad (6.9)$$

siendo S el área del electrodo y M la masa molar del azufre. Combinando las Ec.(6.7), (6.8) y (6.9) y teniendo en cuenta la Ec.(6.5):

$$\frac{dm(t)}{dt} = M Y_s k_m S c(0) \exp(-k_m a_e t) \quad (6.10)$$

El valor instantáneo de la producción específica está dado por:

$$\rho(t) = \frac{dm(t)}{V dt} \quad (6.11)$$

y su valor medio:

$$\rho_{\text{medio}} = \frac{\int_0^t \rho(t) dt}{t} \quad (6.12)$$

Combinando desde la Ec.(6.10) hasta la Ec.(6.12) y resolviendo resulta en:

$$\rho_{\text{medio}} = \frac{M c(0) Y_s}{t} [1 - \exp(-k_m a_e t)] \quad (6.13)$$

Para un electrodo de cilindro rotatorio bajo condiciones silenciosas, el coeficiente de transferencia de materia puede ser calculado por la correlación propuesta por Eisenberg *et al.* [23] descripta en el capítulo 5, Ec.(5.6). A 30 °C las propiedades fisicoquímicas de la solución fueron una viscosidad cinemática de $1,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, un coeficiente de difusión de $1,53 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y un número de Schmidt de 699, medidos en el laboratorio. En las condiciones de trabajo el número de Reynolds fue 11842 y se obtuvo un $k_m = 4 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Así, el valor teórico del coeficiente de transferencia de materia volumétrico puede ser estimado en $k_m a_e = 1,45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La Figura 6.10 informa el coeficiente de transferencia de materia volumétrico en función del potencial, calculado utilizando la Ec.(6.13) con la producción específica media y los valores de selectividad respecto al azufre antes indicados. Los valores para el sistema silencioso, símbolo ■, son siempre más pequeños que los teóricos, ilustrados con una línea discontinua gruesa, esto se justifica porque el área superficial del cátodo está enmascarada por el azufre depositado. Asimismo, se observa un aumento en el coeficiente de transferencia de materia volumétrico a medida que el potencial se vuelve más negativo, lo que puede atribuirse a que la generación de hidrógeno aumenta el coeficiente de transferencia de materia por convección inducida por burbujas. Sin embargo, los valores de $k_m a_e$ en condiciones silenciosas se acercan a un máximo a medida que el potencial se vuelve más negativo. La Figura 6.10 muestra además que la aplicación de ultrasonido mejora el coeficiente de transferencia de materia volumétrico en comparación con el sistema silencioso, siendo el efecto más pronunciado en presencia de una fase gaseosa. Para los experimentos monofásicos, el aumento del coeficiente de transferencia de materia volumétrico debido a la aplicación de ultrasonido no es suficiente para compensar la disminución de la corriente;

probablemente debido al hecho de que la capa delgada y adherente de productos sulfurados permanece en la superficie del electrodo generando una pérdida de área superficial. Por otro lado, para el sistema bifásico la acción combinada del ultrasonido junto con la presencia de una fase gaseosa adicional mejora el comportamiento del equipo corroborando que las burbujas de gas son extremadamente activas en un campo acústico. Pollet *et al.* [24] propusieron una ecuación similar a Levich para calcular la corriente límite en presencia de ultrasonido en términos de la distancia del electrodo con el transductor, la geometría del electrodo y la intensidad ultrasónica, pero la ecuación no es aplicable al presente caso debido a la diferente configuración geométrica del equipo.

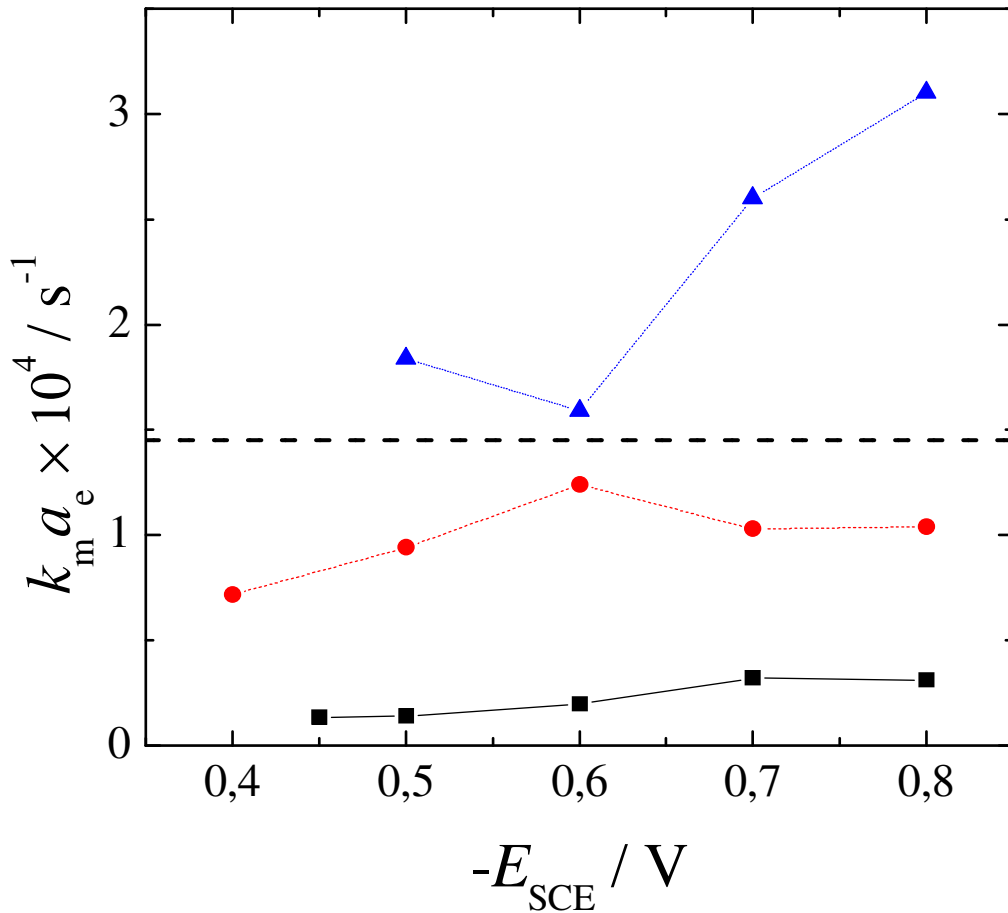


Figura 6.10. Coeficiente de transferencia de materia volumétrico en función del potencial calculado acorde a la Ec.(6.13). (■) Sistema silencioso. (●) Sistema monofásico con aplicación de ultrasonido. (▲) Sistema bifásico con aplicación de ultrasonido. Línea discontinua: valor teórico para el sistema silencioso calculado con Ec.(5.6).

6.VII Caracterización morfológica del azufre coloidal

Una gota de la suspensión de partículas de azufre obtenida en un experimento a $E_{\text{SCE}} = -0,5 \text{ V}$, vs. SCE, durante la aplicación simultánea de ultrasonido en el electrolito monofásico se colocó sobre un portaobjeto de vidrio. El electrolito soporte se extrajo mediante la adición de una gota de agua destilada y la absorción de la solución con un papel de filtro, repitiendo este procedimiento cuatro veces. Las muestras fueron secadas en un desecador de silica gel hasta obtener un polvo seco adherente. El tamaño de las partículas y su morfología se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido, SEM. La Figura 6.11 representa el histograma del diámetro de las partículas, donde se observa un intervalo de $0,9 \mu\text{m}$ a $3,1 \mu\text{m}$ con un valor medio de $1,84 \mu\text{m}$ y una desviación estándar de $0,54 \mu\text{m}$. El análisis estadístico se basa en una muestra de 954 medidas independientes. Las partículas de azufre presentaron una forma esferoidal, esquematizada en la inserción de la Fig. 6.11.

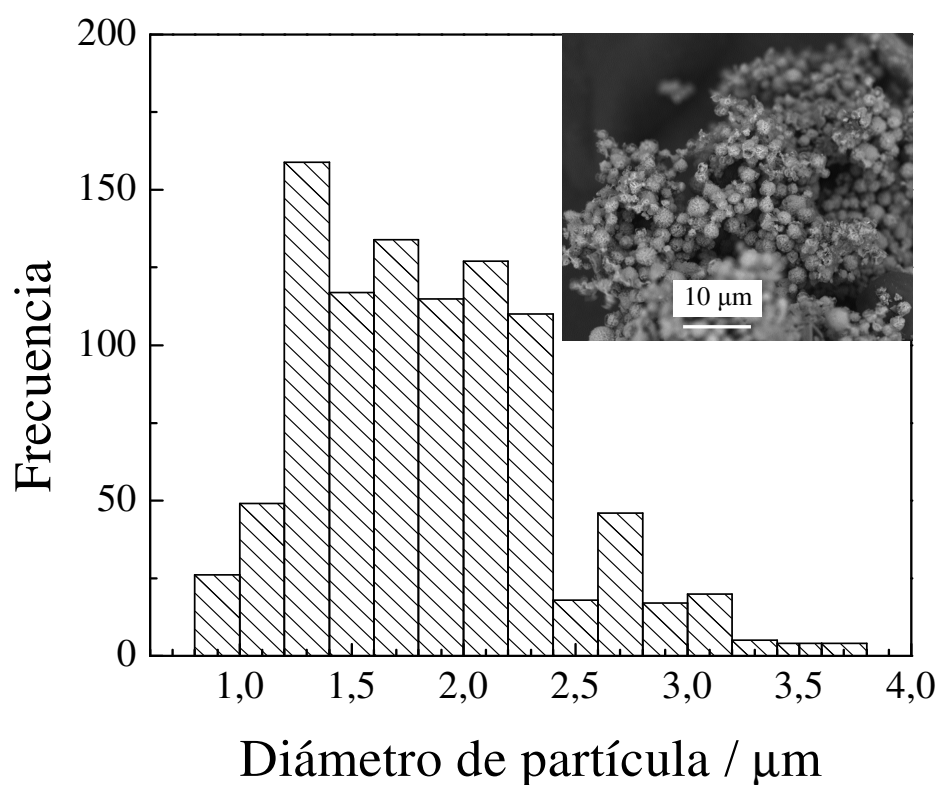


Figura 6.11 Distribución del tamaño de partículas en una muestra de azufre coloidal obtenida con la aplicación de ultrasonido en un electrolito monofásico. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $E_{\text{SCE}} = -0,5 \text{ V}$. $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Inserción: Micrografía magnificada $\times 5300$.

6.VIII Conclusiones

- La estrategia de limpieza por ultrasonido mejoró la electrosíntesis de azufre coloidal por reducción de dióxido de azufre.
- Tanto la eficiencia de corriente como la selectividad en este reactor, fueron las máximas alcanzadas para la producción de azufre, disminuyendo el consumo energético específico.
- Cabe resaltar que el mejor desempeño se produjo en el sistema bifásico, destacando los valores de la producción específica a potenciales más negativos de -0,6 V SCE.
- El uso de ultrasonido puede reconocerse como una estrategia apropiada para separar el azufre depositado en el cátodo incrementando el desempeño del reactor electroquímico en comparación con los sistemas silenciosos.
- Sin embargo, las propiedades del producto no se encontraron influenciadas por la presencia de ondas ultrasónicas.

6.IX Referencias

- [1] T.J. Mason, V.S. Bernal, An introduction to sonoelectrochemistry, in: B.G. Pollet (Ed.) Power Ultrasound in Electrochemistry, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012, p. 21.
- [2] B. Thokchom, A.B. Pandit, P. Qiu, B. Park, J. Choi, J. Khim, A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 27 (2015) 210.
- [3] N. Moriguchi, The effect of supersonic waves on chemical phenomena (III). The effect on the concentration polarization, *J. Chem. Soc. Jpn.* (1934) 749.
- [4] R. Walker, C.T. Walker, New explanation for the brightness of electrodeposits produced by ultrasound, *Ultrasonics* 13 (1975) 79.
- [5] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.J. Walton, Sonoelectrochemistry, *Ultrasonics* 28 (1990) 333.
- [6] J.P. Lorimer, B. Pollet, S.S. Phull, T.J. Mason, D.J. Walton, The effect upon limiting currents and potentials of coupling a rotating disc and cylindrical electrode with ultrasound, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 449.
- [7] F.C. Walsh, Ph.D. Thesis, Loughborough University: Loughborough (1981).
- [8] E. Joyce, T.J. Mason, S.S. Phull, J.P. Lorimer, The development and evaluation of electrolysis in conjunction with power ultrasound for the disinfection of bacterial suspensions, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 231.
- [9] J.P. Lorimer, T.J. Mason, M. Plattes, S.S. Phull, Dye effluent decolourisation using ultrasonically assisted electro-oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 237.
- [10] B. Pollet, J.P. Lorimer, S.S. Phull, J.Y. Hihn, Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 69.
- [11] I. Iordache, Nechita, M.T., Rosaca, I. and Aelenei, N., Ultrasound assisted electrochemical degradation of cyanides: Influence of electrode type., *Turkish J. Eng. Env. Sci.* (2004) 377.
- [12] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: Casting some light on a 'black art', *Ultrasonics* 30 (1992) 40.
- [13] M.A. Margulis, I.M. Margulis, Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 343.

- [14] T. Kikuchi, T. Uchida, Calorimetric method for measuring high ultrasonic power using water as a heating material, *Journal of Physics: Conference Series* 279 (2011) 012012.
- [15] H.E. Morris, R.E. Lacombe, W.H. Lane, Quantitative determination of elemental sulfur in aromatic hydrocarbons, *Analytical Chemistry* 20 (1948) 1037.
- [16] K.-T. Li, Y.-C. Hung, Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide over Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 13.
- [17] K.-T. Li, Y.-C. Hung, T.-T. Ko, Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide on chromium promoted Fe/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 541.
- [18] L.H. Slauch, Rhenium heptasulfide-catalyzed hydrogenation of nitric oxide to nitrous oxide or nitrogen and sulfur dioxide to hydrogen sulfide, *Inorganic Chemistry* 3 (1964) 920.
- [19] R.K. Westerterp, W.P.M. Van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, *Chemical Reactor Design and Operation*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [20] P. Cognet, A.M. Wilhelm, H. Delmas, H. Aït Lyazidi, P.L. Fabre, Ultrasound in organic electrosynthesis, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 163.
- [21] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, 4 th. Ed., Macmillan, London, 1969.
- [22] F. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering*, Alresford Press, Alresford, 1993.
- [23] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 101 (1954) 306.
- [24] B.G. Pollet, J.-Y. Hihn, M.-L. Doche, J.P. Lorimer, A. Mandroyan, T.J. Mason, Transport limited currents close to an ultrasonic horn: equivalent flow velocity determination, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) E131.

CAPÍTULO 7

ESTUDIOS CON EL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO
PARA EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE H₂S

Capítulo 7: Estudios con el electrodo de disco rotatorio para el tratamiento electroquímico de H_2S

7.1 Introducción

La oxidación directa del sulfuro de hidrógeno por vía electroquímica data del inicio del siglo pasado. No obstante, debido a que en las últimas décadas las reglamentaciones vinculadas al tratamiento de efluentes se han vuelto más estrictas, el costo de la energía eléctrica se ha modificado y han surgido nuevos materiales, esta vía de tratamiento ha vuelto a tener importancia.

A lo largo del tiempo varios autores han ensayado una amplia gama de materiales anódicos con el objetivo de encontrar un electrocatalizador que presente condiciones aceptables para su empleo, dadas por altas velocidades de reacción, estabilidad temporal, selectividad y viable desde el punto de vista económico.

Así utilizando un electrodo de platino Fetzer [1], en un trabajo pionero, identificó analíticamente a los polisulfuros como los principales productos obtenidos a bajas densidades de corriente a partir de las electrólisis realizadas con un reactor de cilindro rotatorio. El electrolito fue una solución 4,5 N en sulfuro de sodio. Se operó a una densidad de corriente de 58 mA cm^{-2} rotando el electrodo a 500 rpm y una temperatura de 20°C . Se evidenció que la corriente fue independiente de la velocidad de rotación cuando se encontraban polisulfuros presentes en la solución. Además, el aumento de la temperatura produjo un incremento marcado en la velocidad de reacción. Esto fue atribuido a un control cinético por reacción química involucrando a los polisulfuros. Por otro lado a mayores densidades de corriente se detectó la formación de sulfatos y ditionito.

Bohnholtzer *et al.* [2] investigaron el desempeño del electrodo de platino para la reacción de oxidación de Na_2S para diferentes estados superficiales. Utilizaron un alambre de platino de $0,428 \text{ cm}^2$ en un caso con la superficie pulida y en otro con negro de platino. El electrolito fue una solución 2 N en Na_2S a 30°C . Detectaron a los polisulfuros como único producto para el electrodo pulido a bajas densidades de corriente. En cambio, en las mismas condiciones pero con el electrodo de negro de platino se produjo la formación de azufre elemental, lo que provocó un decaimiento de la corriente por bloqueo de la superficie.

Allen *et al.* [3] informaron el comportamiento del sobrepotencial anódico para la descarga del ión sulfuro en la región de Tafel. Los materiales seleccionados fueron

platino, platino platinado, tungsteno, grafito, níquel y oro. En cada caso el área superficial fue de 1 cm^2 y los electrodos fueron de geometría cuadrada, salvo para el tungsteno que fue utilizada una barra de configuración cilíndrica. Trabajaron con una solución 1 mol dm^{-3} de Na_2S en 1 mol dm^{-3} de NaOH como electrolito soporte a 18°C . Las curvas de polarización no fueron afectadas por la agitación de la solución y destacaron al platino platinado por poseer el menor sobrepotencial en la zona de control por transferencia de carga. Además el tungsteno presentó un ennegrecimiento superficial y el níquel resultó cubierto por una capa de sulfuro metálico.

Loucka [4] estudió la adsorción y oxidación del sulfuro de hidrógeno sobre un electrodo de platino en medio ácido. Los resultados presentaron un decaimiento de la corriente muy marcado, a un valor nulo en 30 s, debido al bloqueo del área de trabajo por una capa de azufre no conductora.

Kapusta *et al.* [5] realizaron voltametrías cíclicas para estudiar la oxidación de sulfuro de hidrógeno en medio alcalino. Utilizaron un alambre de platino de $0,9 \text{ cm}^2$ como electrodo de trabajo sumergido en una solución $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2S y $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH como electrolito soporte. Los principales resultados obtenidos confirmaron la formación de polisulfuros a medida que se aumentó la concentración de Na_2S . A menores concentraciones de reactivo se informa la formación de una capa superficial compuesta por azufre elemental, la cual resultó ser porosa debido a los bajos valores en la resistencia eléctrica medidos mediante impedancia.

Utilizando el mismo electrolito que los autores anteriores, Behm *et al.* [6] obtuvieron información adicional empleando un electrodo rotatorio de disco y anillo ambos de platino. Las curvas de polarización se llevaron a cabo a 100 mV s^{-1} , una velocidad de rotación de 3000 rpm y un rango de temperaturas entre 25 y 90°C . Encontraron una relación proporcional para la formación de polisulfuros con la temperatura y la concentración de iones HS^- . A bajos potenciales anódicos ($-0,1 \text{ V}$ y $0,1 \text{ V SCE}$) la densidad de corriente fue independiente del potencial del electrodo, probablemente determinada por el grado de disolución del azufre superficial, alegando que la presencia de polisulfuros produjo un efecto autocatalítico. Además a potenciales más positivos el mecanismo de reacción fue diferente, obteniendo una dependencia con el potencial aplicado y no con la presencia de polisulfuros, este cambio de comportamiento lo explicaron a partir de la formación de oxoaniones del azufre.

Wierse *et al.* [7] determinaron las propiedades electroquímicas del azufre adsorbido sobre electrodos de oro. Los experimentos se realizaron sobre alambres de

oro policristalino a 25 °C. Utilizaron una solución 10^{-5} mol dm⁻³ de Na₂S en 1 mol dm⁻³ de NaOH como electrolito soporte a pH 13,8. Informaron la formación de una monocapa estable de azufre entre los potenciales -0,6 y 0,4 V vs NHE. Esta capa fue la responsable de la inhibición del sistema reaccionante debido a su carácter no conductor.

Utilizando un electrodo de disco rotatorio de oro Hamilton y Woods [8] estudiaron la oxidación del sulfuro de hidrógeno en soluciones diluidas. Los experimentos se llevaron a cabo a 23 °C, el electrolito fue una solución $1,6 \times 10^{-7}$ mol dm⁻³ de Na₂S a distintos valores de pH mantenidos mediante un buffer. El electrodo contó con un área de 0,14 cm², fue mantenido estático y rotado a 600 rpm. Las curvas de polarización detectaron la formación de polisulfuros a partir de pH 6,8 en adelante, decayendo la velocidad de reacción debido a la deposición de una película superficial de azufre.

Para estudiar el desempeño del carbón vítreo como electrocatalizador Nygren *et al.* [9] realizaron experimentos con un electrodo de disco rotatorio. Simularon un efluente a partir de una solución de Na₂S en diferentes concentraciones disuelto en NaOH como electrolito soporte. Emplearon un método de activación de la superficie anódica que consistió en mantener el valor del potencial anódico en 2,5 V vs SCE trabajando en una solución de NaOH con una concentración mayor a 1 mol dm⁻³. Lamentablemente no informaron el tiempo para esa etapa. Al finalizar la activación le adicionaron al electrolito Na₂S en diferentes concentraciones y realizaron barridos de potencial en sentido negativo. Estos experimentos identificaron un valor máximo de corriente a 0,25 V vs SCE. En esas condiciones la magnitud de la densidad de corriente fue independiente de la velocidad de rotación del electrodo. Atribuyeron este fenómeno a la formación de un compuesto intermedio como etapa limitante.

Khudaish *et al.* [10] investigaron el comportamiento del V₂O₅ como electrocatalizador para la oxidación de H₂S. Emplearon dos electrodos de disco rotatorio contruidos en carbón vítreo de 3 mm de diámetro, a uno de ellos le realizaron un depósito de V₂O₅. El electrolito consistió en una solución 0,123 mol dm⁻³ de Na₂S a pH 10,28 mantenido constante mediante un buffer. Los resultados destacaron al V₂O₅ dado que presentó mejor actividad catalítica y una corriente estable en el tiempo para la reacción de oxidación del sulfuro a azufre elemental.

La utilización de surfactantes como alternativa para aminorar los problemas de la desactivación del electrodo fue explorada por Yi Ping-feng *et al.* [11]. El material anódico fue grafito empleando una celda dividida por una membrana catiónica. El

electrolito fue una solución de Na_2S $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a un pH de 13,3 y una temperatura de 77°C . Como surfactantes se usaron: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB) como catiónico, polyethyleneglycol 400 (PEG) como neutro y etilbenceno sulfonato de sodio (SCS) como aniónico. Los mejores resultados se obtuvieron a partir de la adición de $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de HTAB. Intentaron explicar la despasivación del ánodo alegando que la adsorción de HTAB previno la presencia de depósitos superficiales.

Anani *et al.* [12] ensayaron un conjunto variado de materiales anódicos trabajando con una celda separada por una membrana de intercambio catiónico. Para la confección de los ánodos utilizaron grafito, níquel, aleación porosa de níquel-cromo y titanio. Experimentos galvanostáticos a 80°C destacaron al grafito porque presentó un menor sobrepotencial en comparación al resto de los materiales. También concordaron, con autores anteriores, en la recomendación de utilizar soluciones alcalinas y altas concentraciones de sulfuros favoreciendo la formación de polisulfuros, evitando el bloqueo superficial del electrodo con azufre.

Petrov y Srinivasan [13] realizaron experimentos con ánodos de Níquel-Raney, Pt en VulcanXC-72, $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_1\text{O}_3$, CoS y Grafito. Emplearon un reactor del tipo filtro prensa con un área de 1 cm^2 separado mediante una membrana de intercambio catiónico. El electrolito consistió en una solución 10 mol dm^{-3} de NaHS y 3 mol dm^{-3} de NaOH. Las condiciones de operación fueron una temperatura de 80°C , una velocidad de barrido de potencial de 30 mV s^{-1} y un tiempo de residencia en el reactor de 2,5 s. Seleccionaron al $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_1\text{O}_3$ como material promisorio para la oxidación de H_2S debido a que presentó menor pasivación en comparación con el resto de los electrodos.

Algunos de los materiales mencionados anteriormente poseen elevado costo, lo cual puede resultar prohibitivo económicamente a la hora de aumentar la escala en el reactor. Además, la mayoría presenta problemas de estabilidad temporal y fenómenos de pasivación que provocan el decaimiento de la velocidad de reacción, derivando en un campo de investigación que aún requiere seguir trabajando para solucionar los inconvenientes mencionados anteriormente.

En el presente capítulo se trata abordar el estudio del sistema electroquímico sulfuro de hidrógeno disuelto en un electrolito alcalino pretendiendo la transformación directa del mismo. Se pretende adoptar los materiales más adecuados para la construcción de los electrodos, establecer las densidades de corriente y los potenciales de trabajo e identificar las características particulares del sistema.

7.II Experimentos con electrodo de disco rotatorio

A partir de la discusión del ítem previo se optó por trabajar con soluciones en medio alcalino favoreciendo la formación de polisulfuros, siendo posible la precipitación del azufre elemental por acidificación posterior del electrolito.

Se trazaron curvas de polarización anódicas con electrodos de disco rotatorio, similares al de la Figura 7.1, utilizando materiales de uso común en la industria como níquel, plomo y grafito. Los mismos fueron construidos a partir de la sección transversal de un cilindro de 3 mm de diámetro para níquel, 4 mm para plomo y 5,5 mm para grafito e insertados en un tubo de teflón de 10 mm de diámetro y 50 mm de longitud. En el caso del plomo fue soldada una chapa de 1 mm de espesor a una barra cilíndrica de cobre y luego torneado con el fin de obtener un electrodo mecánicamente balanceado. La celda de tres electrodos implementada y el equipo para controlar la velocidad de rotación de los electrodos fue el mismo descrito en el capítulo 2. Además para contar siempre con un estado inicial similar en los experimentos, el área de los electrodos fue pulida a espejo con lija 2500 y polvo de alúmina de 0,3 μm de granulometría.

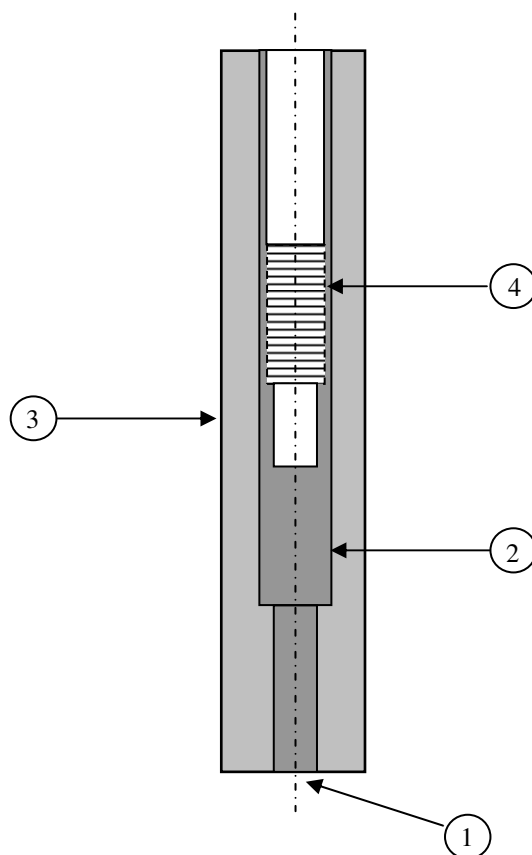


Figura 7.1. Esquema del electrodo de disco rotatorio. (1) Material de electrodo. (2) Eje central conductor. (3) Cilindro de teflón. (4) Acople mecánico y conexión eléctrica.

Fue utilizado control potencioestático mediante un potencioestado-galvanostato (Teq_04) comandado por computadora, empleando bajas velocidades de barrido con el objetivo de obtener curvas de polarización en estado estacionario.

El electrolito consistió en una solución de 2 g dm^{-3} en S^{2-} obtenida disolviendo sulfuro de sodio nonahidrato (Merck o Sigma-Aldrich) en agua desionizada.

Los rangos de trabajo fueron valores de pH de 8 a 13 y temperatura de 30 a 80 °C. Entre esos valores de pH según datos termodinámicos [14], la especie predominante fue HS^- , por ello se propone la reacción de oxidación:



En esas condiciones se ve muy favorecida la reacción del azufre producido electroquímicamente hacia polisulfuros:



Este fenómeno previene el cubrimiento de la superficie del electrodo por una capa de azufre no conductora.

La Figura 7.2 muestra el comportamiento del electrodo de níquel a una velocidad angular de 1000 rpm, una temperatura de 30 °C y diferentes valores de pH. Las curvas de polarización fueron obtenidas con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . Puede advertirse que a pH 10 la densidad de corriente es muy pequeña pero casi constante en el rango de potencial explorado. En cambio a pH 13, a medida que el potencial del electrodo se vuelve más anódico, se produce un incremento de la densidad de corriente hasta el valor aproximado de -100 mV SCE, a partir de ahí se pasiva para finalmente aumentar de manera marcada debido a la reacción de disolución del electrodo en el medio.

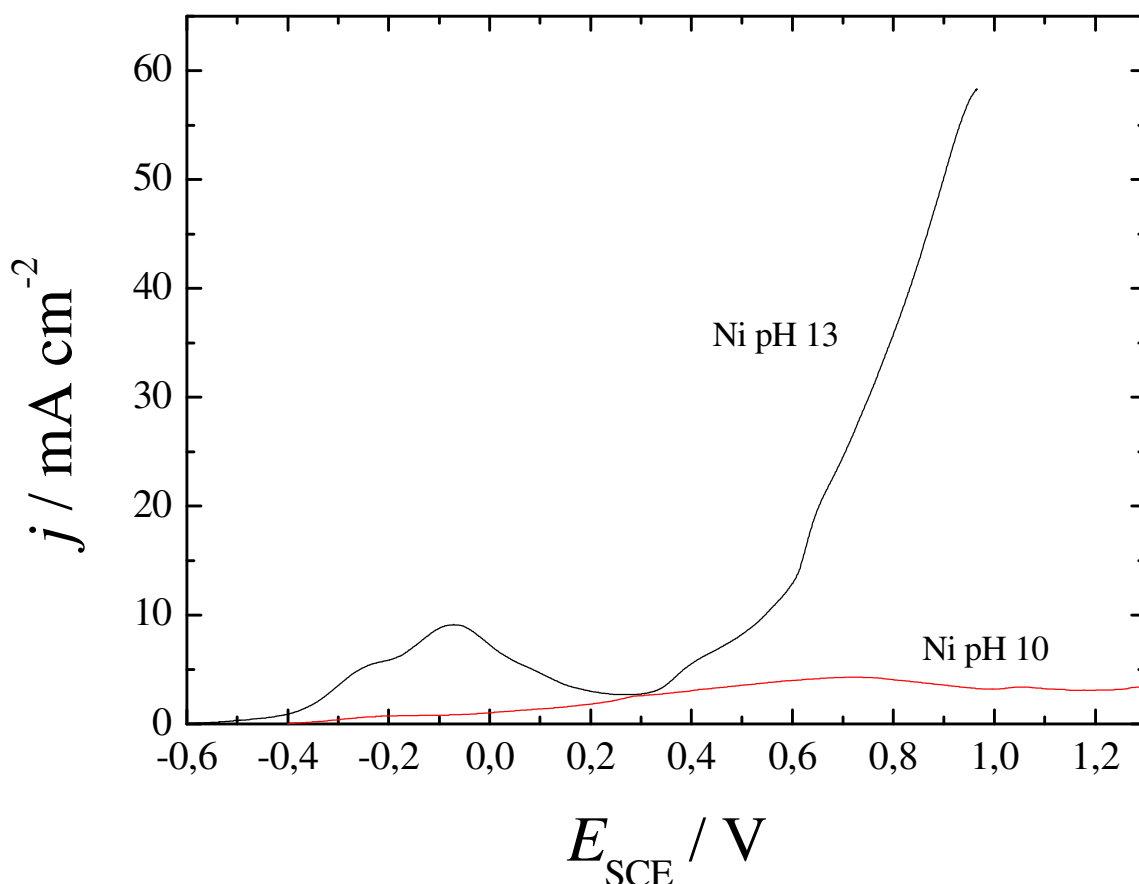


Figura 7.2. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de HS^- sobre níquel. $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ S}^{2-}$ pH 10 y 13. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido = 10 mV s^{-1} .

La Figura 7.3 condensa las curvas de polarización sobre grafito, níquel y plomo como materiales anódicos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH 10. En este caso la velocidad de barrido fue de 2 mV s^{-1} y la velocidad angular 1000 rpm . Puede observarse que todos los materiales presentan un comportamiento similar, caracterizado por un aumento de la corriente a medida que el potencial del electrodo se hace más anódico para luego pasar por un máximo y decaer hasta una zona de pasivación casi invariable. En el caso particular del plomo puede verse un incremento de la corriente a valores más negativos comparado con el resto de los materiales y un valor de densidad de corriente mayor en el final del barrido.

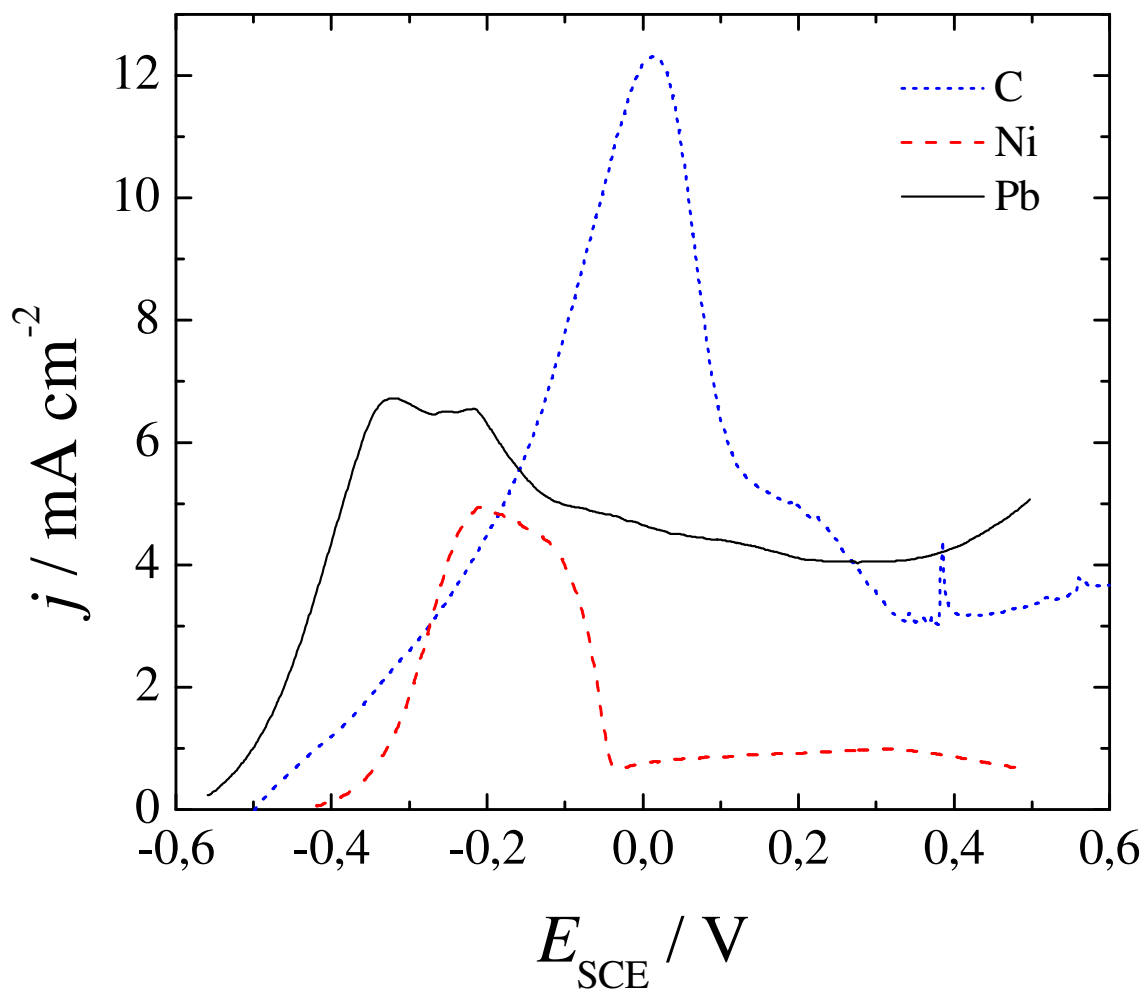


Figura 7.3. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de HS^- sobre níquel, plomo y grafito. $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ S}^{2-}$ pH 10. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 50^\circ \text{C}$. Velocidad de barrido = 2 mV s^{-1} .

En la Figura 7.4 se resumen las curvas de polarización a pH 10 y 80°C . Se utilizó una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} para níquel y 2 mV s^{-1} para grafito y plomo. Se detecta un comportamiento similar de la figura anterior, con valores mayores en la densidad de corriente para los potenciales más negativos.

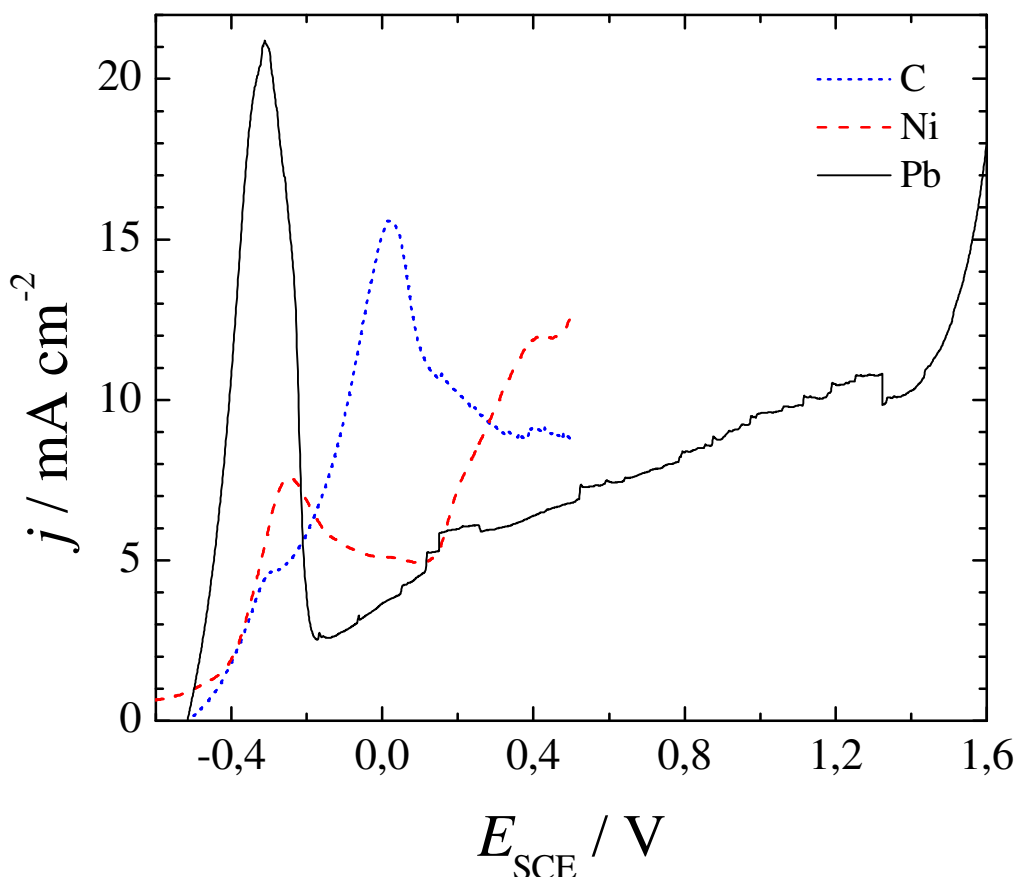
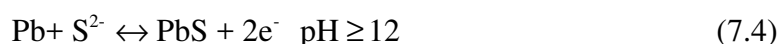
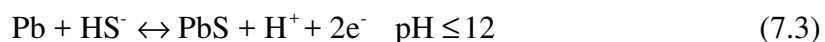


Figura 7.4. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de sulfuro de hidrógeno sobre níquel, plomo y grafito. $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ S}^{2-}$ pH 10. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 80^\circ \text{C}$. Velocidad de barrido de potencial 10 mV s^{-1} para Ni, 2 mV s^{-1} Pb y C.

Curvas de polarización equivalentes fueron informadas por Scharifker *et al.* [15] utilizando un electrodo de disco rotatorio de plomo, pero con el objetivo de obtener una capa superficial de PbS. Trabajaron con un electrolito conteniendo $0,063 \text{ mol dm}^{-3}$ de Na_2S en medio alcalino. En esas condiciones la formación del PbS ocurrió por las reacciones:



Las curvas de polarización trazadas en la región anódica presentaron al inicio un pico marcado, seguido por un pequeño máximo; a partir de ahí la corriente permaneció

constante hasta -0,6 V vs NCE. En ese valor se produjo un gran aumento de la densidad de corriente, justificando ese fenómeno con un cambio en la conductividad eléctrica de la capa superficial de sulfuro de plomo, el cual posee naturaleza de semiconductor. Lamentablemente no exploraron potenciales más anódicos que -0,6 V vs NCE.

Se realizaron cronoamperometrías con el objetivo de comprobar el comportamiento temporal de los electrodos de disco rotatorio de plomo y níquel. Fue seleccionado el valor de potencial donde presentaron la mayor densidad de corriente en las curvas de polarización. En el caso de 80 °C y pH 10 para Pb y Ni se utilizó un potencial de -0,25 V vs SCE y una velocidad de rotación de 1000 rpm. Además se ensayó con Ni a 50 °C y pH 10 a un potencial de -0,2 V vs SCE a la misma velocidad de rotación. Los resultados condensados en la Figura 7.5 corroboran la pasivación en ambos metales. Se observa que la corriente a 50 °C para el electrodo de níquel cae rápidamente a valores cercanos a 0. Para la temperatura de 80 °C el electrodo de plomo presenta un mejor desempeño en comparación con el níquel en las mismas condiciones.

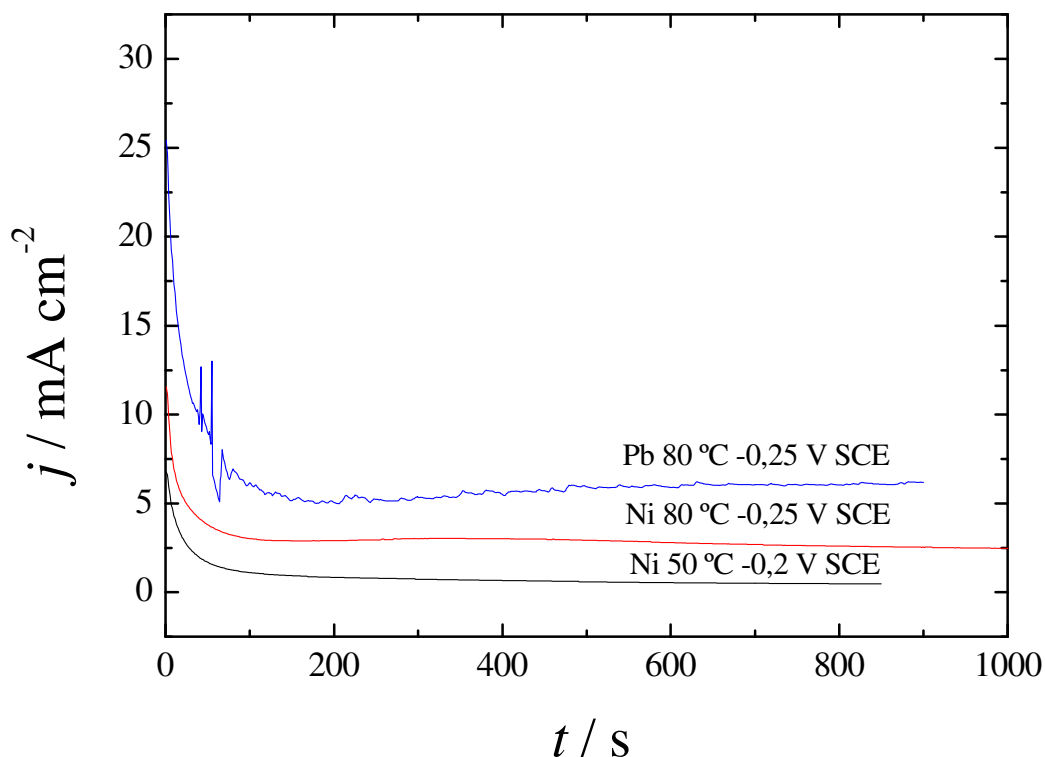


Figura 7.5. Densidad de corriente en función del tiempo para la oxidación de HS^- sobre níquel y plomo. $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ S}^{2-}$ pH 10. $\omega = 1000 \text{ rpm}$. $T = 50 \text{ °C}$ y $E_{\text{SCE}} = -0,2 \text{ V}$ para Ni. $T = 80 \text{ °C}$ y $E_{\text{SCE}} = -0,25 \text{ V}$ para Ni y Pb.

Para poder comparar lo obtenido experimentalmente con lo propuesto en la teoría se planteó el cálculo de la corriente límite utilizando la ecuación de Levich [16]:

$$j_{\text{lim}} = 0,62 \nu_e F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \bar{c} \quad (2.4)$$

Donde j_{lim} corresponde a la corriente límite alcanzada en A m^{-2} , ν_e el número de electrones puestos en juego en la reacción considerada, F la constante de Faraday igual a 96485 C mol^{-1} , D el coeficiente de difusión de la especie reaccionante en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, ν la viscosidad cinemática del electrolito en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, ω la velocidad de rotación en s^{-1} y \bar{c} la concentración en el seno de la solución del reactivo en mol m^{-3} .

El coeficiente de difusión del HS^- en la bibliografía posee un amplio rango de valores [5, 7, 10, 17-20], sin embargo fue determinado de manera minuciosa por Lawrence *et al.* [21] para un sistema equivalente utilizando un electrodo de diamante dopado con boro. Obtuvieron un valor de $2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 20°C en una solución diluida a pH 10. Mediante el uso de la ecuación de Stokes-Einstein para una temperatura de 80°C se obtuvo un coeficiente de difusión de $7,41 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Además para el cálculo se empleó una viscosidad cinemática de la solución de $3,63 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A partir de esos valores la corriente límite fue de $74,19 \text{ mA cm}^{-2}$. El valor obtenido teóricamente fue superior al correspondiente durante las cronoamperometrías representadas en la Figura 7.5, destacando la alta complejidad cinética del sistema reaccionante como informaron autores anteriores utilizando otros materiales.

7.III Conclusiones

- A partir de los resultados obtenidos se adopta como condiciones de trabajo una temperatura de 80°C y un pH de 10.
- Se presenta al plomo como un material promisorio debido a que exhibió mayor densidad de corriente y estabilidad en los tiempos ensayados, aunque al igual que los demás materiales presenta una zona de potencial donde se produce un decaimiento de la corriente y un valor de corriente inferior al predicho por Levich.

7.IV Referencias

- [1] W.R. Fetzer, The electrolysis of sodium sulphide solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 32 (1928) 1787.
- [2] W. Bohnholtzer, F. Heinrich, Zur Kenntnis der Elektrolyse von Natriumsulfid, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 39 (1933) 939.
- [3] P. Allen, A. Hickling, Electrochemistry of sulphur. Part 1.—Overpotential in the discharge of the sulphide ion, *Transactions of the Faraday Society* 53 (1957) 1626.
- [4] T. Loučka, Adsorption and oxidation of sulphur and of sulphur dioxide at the platinum electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 31 (1971) 319.
- [5] S. Kapusta, A. Viehbeck, S.M. Wilhelm, N. Hackerman, The anodic oxidation of sulfide on platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 153 (1983) 157.
- [6] M. Behm, D. Simonsson, Electrochemical production of polysulfides and sodium hydroxide from white liquor: Part I: Experiments with rotating disc and ring-disc electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 507.
- [7] D.G. Wierse, M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, Electrochemical properties of sulfur adsorbed on gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 92 (1978) 121.
- [8] I. Hamilton, R. Woods, An investigation of the deposition and reactions of sulphur on gold electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 13 (1983) 783.
- [9] K. Nygren, R. Atanasoski, W.H. Smyrl, E.A. Fletcher, Hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide—V. Anodic oxidation of sulfur on activated glassy carbon, *Energy* 14 (1989) 323.
- [10] E.A. Khudaish, A.T. Al-Hinai, The catalytic activity of vanadium pentoxide film modified electrode on the electrochemical oxidation of hydrogen sulfide in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006) 108.
- [11] C.Q.-y. Yi Qing-feng, Zhang Ping-min, Electrochemical study of sulfide solution in the presence of surfactants, *Journal of Environmental Sciences* 10 (1998) 372.
- [12] A.A. Anani, Z. Mao, R.E. White, S. Srinivasan, A.J. Appleby, Electrochemical production of hydrogen and sulfur by low temperature decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 2703.

- [13] K. Petrov, S. Srinivasan, Low temperature removal of hydrogen sulfide from sour gas and its utilization for hydrogen and sulfur production, *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996) 163.
- [14] G.H. Kelsall, I. Thompson, Redox chemistry of H₂S oxidation in the British Gas Stretford Process Part I: Thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 279.
- [15] B. Scharifker, Z. Ferreira, J. Mozota, Electrodeposition of lead sulphide, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 677.
- [16] V. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1962.
- [17] G. Astarita, F. Gioia, Hydrogen sulphide chemical absorption, *Chemical Engineering Science* 19 (1964) 963.
- [18] Y.-S. Shih, C.-C. Lai, Electrode Kinetics of Concentrated Sulfide Ion in Basic Solutions, *Journal of the Chinese Chemical Society* 32 (1985) 445.
- [19] S. Daniele, M.A. Baldo, C. Bragato, In situ monitoring of electroactive species by using voltammetry at microelectrodes, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 13 (2002) 425.
- [20] W.M. Haynes, D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 2011.
- [21] N.S. Lawrence, M. Thompson, C. Prado, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, Amperometric Detection of Sulfide at a Boron Doped Diamond Electrode: The Electrocatalytic Reaction of Sulfide with Ferricyanide in Aqueous Solution, *Electroanalysis* 14 (2002) 499.

CAPÍTULO 8

ESTUDIOS CON ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO
PARA EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE H₂S

Capítulo 8: Estudios con electrodo de cilindro rotatorio para el tratamiento electroquímico de H_2S

8.1 Introducción

El diseño de un reactor electroquímico es un arte creativo que depende tanto de criterios técnicos como económicos. Con el objetivo de obtener un prototipo funcional es necesario conocer la naturaleza del sistema, es decir los puntos de operación más convenientes y las limitaciones presentes. Esto significa que para cada sistema reaccionante puedan existir varios tipos de reactores, cada uno con sus características particulares. Por ello, para la oxidación de sulfuro de hidrógeno en la bibliografía se encuentran una gran variedad de equipos implementados.

Un conjunto de reactores electroquímicos fueron utilizados por Fetzer [1] para estudiar los productos de la oxidación de H_2S . Construyó una celda en forma de W a partir de un tubo de vidrio de 70 cm de largo y 2 cm de diámetro. Los electrodos fueron dos alambres de platino de $0,19\text{ cm}^2$ colocados en las partes inferiores de la W, realizando el cierre hidráulico mediante tapones de corcho. En las cercanías del ánodo se colocó lana de vidrio para aminorar efectos de la convección producida por la reacción electroquímica. La toma de muestra se realizó en un orificio ubicado en la parte central superior del equipo. Experimentos llevados a cabo con una solución 4,5 N de Na_2S , a una temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y corrientes entre 0,92 A y 2,49 A detectaron la formación de polisulfuros, sulfatos, azufre y ditionito. En cambio sólo obtuvieron polisulfuros utilizando la misma temperatura y solución, pero empleando una celda con electrodo cilíndrico rotatorio. El reactor consistió en un cilindro con un recubrimiento superficial de platino de 51 mm de alto y 20 mm de diámetro ubicado en el centro de un recipiente de vidrio. El cátodo fue una lámina cilíndrica de cobre de 52 mm de altura y 60 mm de diámetro alojada en las paredes del reactor, resultando un espacio interelectrodo de 20 mm. Para lograr la separación de los compartimentos anódicos y catódicos se utilizó un tubo de porcelana porosa de 52 mm de altura y 33 mm de diámetro. La velocidad de rotación se mantuvo en 500 rpm y la corriente empleada fue entre 1,85 A y 1,17 A.

Farooque y Fahidy [2] implementaron una celda de cilindro rotatorio bipolar con compartimentos separados para la oxidación de H_2S en medio ácido. El objetivo de esa configuración fue aprovechar la conexión eléctrica bipolar, la cual provocó que las caras del cilindro central posean polaridades opuestas a la de los electrodos terminales, este

efecto en algunos casos podría producir la reactivación superficial del electrodo cuando es puesto en rotación cambiando su naturaleza de anódica a catódica. Para un mejor entendimiento la Figura 8.1 representa un esquema del equipo.

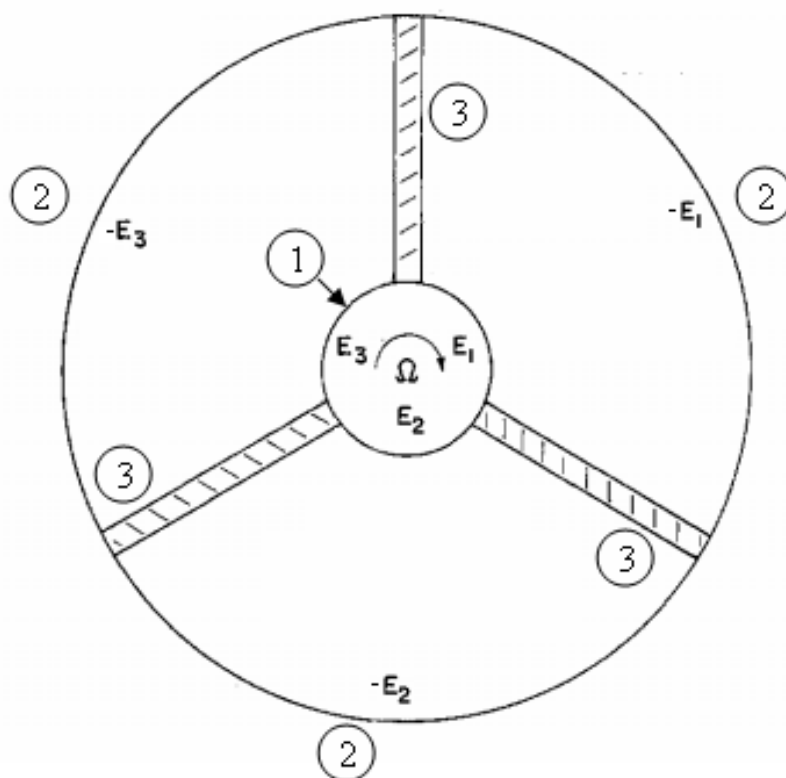


Figura 8.1. Esquema del electrodo cilíndrico rotatorio bipolar. (1) Electrodo de trabajo. (2) Contraelectrodos. (3) Baffles separadores.

Tanto el electrodo central como los contraelectrodos fueron construidos en platino con una superficie total de 10 cm^2 y 65 cm^2 respectivamente. El electrolito fue una solución $6,73 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2S en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a una temperatura de 22°C . En este caso fue aprovechada la facilidad del equipo para realizar la limpieza mecánica en la superficie del electrodo central, utilizando un compartimento para lavar el electrodo con piperidina, el siguiente para enjuagarlo con agua desionizada y el tercero donde estuvo alojada la solución de trabajo y se produjo la oxidación a un potencial entre $0,4$ y $0,5 \text{ V}$ vs. NHE. Los principales resultados fueron mayores grados de oxidación al potencial de $0,5 \text{ V}$ vs NHE y una velocidad de rotación de $0,5 \text{ rad s}^{-1}$.

Una alternativa para aminorar el bloqueo del ánodo debido a la producción de azufre fue investigada por Shih *et al.* [3]. Implementaron un sistema de extracción por

solvente de manera continua con el objetivo de recuperar el área anódica ocluida. El reactor consistió en dos compartimentos de vidrio separados por una membrana de intercambio catiónico, los electrodos fueron alambres de platino de 120 cm² ubicados en la periferia de un agitador de paletas. El compartimento anódico contó con conexiones de entrada y salida para la alimentación del solvente. El anolito fue una solución 0,1 mol dm⁻³ de Na₂S en 5 mol dm⁻³ NaOH como electrolito soporte a temperatura ambiente. En el compartimento catódico se empleó únicamente el electrolito soporte. Las condiciones más favorables se lograron con la utilización de tolueno para disolver el azufre producido a un caudal de 66 ml h⁻¹ y un voltaje de celda de 3,5 V, resultando una conversión máxima del 80 % a las 8 horas.

Un reactor con una configuración filtro prensa fue implementado por Petrov y Srinivasan [4] para la transformación electroquímica directa del H₂S. La celda estuvo separada por una membrana de intercambio catiónico con un espacio interelectrodo de 4 mm. Contó con una superficie de 5 cm² para ambos electrodos, el material catódico fue Níquel-Raney y el anódico La_{0,79} Sr_{0,2} MnO₃. El electrolito fue una solución 8 mol dm⁻³ de NaHS y 2 mol dm⁻³ de NaOH a 80 °C. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a voltaje de celda constante, con un tiempo de residencia dentro del reactor de 2,5 s. Las mejores condiciones informadas fueron para un voltaje de celda de 1 V y una densidad de corriente inicial de 300 mA cm⁻², obteniendo polisulfuros como producto principal.

Rajalo *et al.* [5] procesaron un efluente proveniente de una curtiembre con un reactor del tipo filtro prensa. La celda estuvo constituida por un ánodo central de titanio recubierto en dióxido de manganeso y dos cátodos de titanio platinado. El área anódica total fue de 300 cm² y la separación interelectrodo de 7 mm. Trabajaron a 20 °C con una corriente constante en el rango de 0,2–2 A dm⁻², en períodos de 5 a 30 minutos. El electrolito fue una solución de 200 g m⁻³ S²⁻, 40 g m⁻³ Mn⁺² y 2500 g m⁻³ de albúmina, simulando un contaminante orgánico. Además adicionaron 30 g m⁻³ de Cr³⁺ en algunos experimentos. Lamentablemente los autores no informaron los caudales de operación. El proceso resultó selectivo para los iones sulfuro los cuales se oxidaron mayoritariamente a sulfato, generando tiosulfato como producto intermedio. El agregado de Cr³⁺ produjo un efecto de envenenamiento, reduciendo la selectividad.

Los mismos autores [6] estudiaron el desempeño de una celda hidrociclón para el tratamiento del electrolito mencionado en el párrafo anterior. El equipo descrito en la Figura 8.2 contó con ánodo cilíndrico construido en titanio recubierto con dióxido de

manganeso, con una altura de 50 mm y 42 mm de diámetro situado en el centro del hidrociclón. El cátodo fue la pared de acero inoxidable del reactor la cual tuvo 50 mm de diámetro. Operaron a densidad de corriente constante en el rango de $0,2\text{--}2\text{ A dm}^{-2}$ en un tiempo entre 1 y 8 horas. Los resultados obtenidos independizaron al caudal de operación con la velocidad de oxidación y el grado de conversión del S^{2-} , alegando limitaciones debidas a la formación de un compuesto intermedio en la fase homogénea del electrolito.

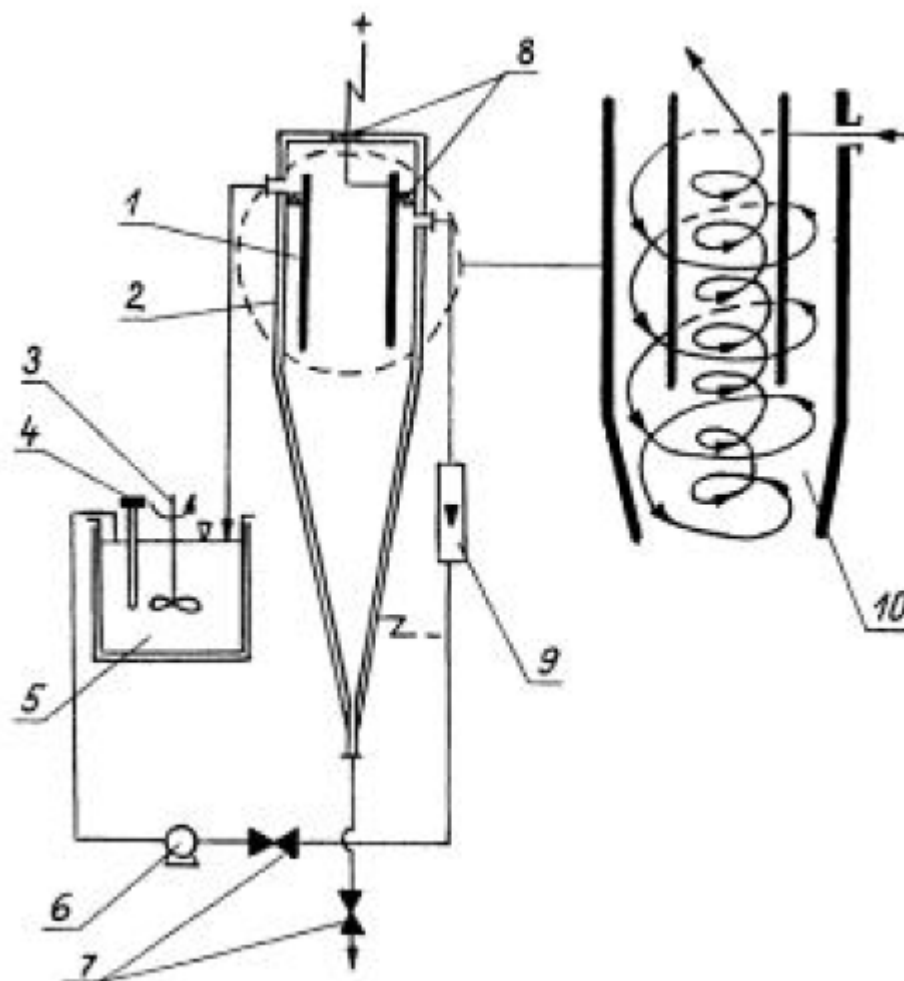


Figura 8.2. Esquema de la celda hidrociclón. (1) Ánodo. (2) Cátodo, (3) Agitador. (4) Regulador de temperatura. (5) Reservorio. (6) Bomba centrífuga. (7) Válvulas. (8) Juntas de teflón. (9) Caudalímetro. (10) Esquema del flujo de electrolito.

En un reactor de placas paralelas Behm y Simonsson [7] lograron obtener azufre elemental con alta eficiencia de corriente trabajando a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. El material anódico fue una mezcla de óxidos de iridio-tantalio soportados en titanio y una lámina de acero inoxidable fue empleada como cátodo. Experimentaron con ánodos planos de 21 cm^2 ,

4,2 cm² y de malla de metal desplegado de 21 cm². El reactor estuvo separado por una membrana catiónica, con un espacio interelectrodo de 12 mm. El anolito consistió en una solución 0,7 mol dm⁻³ Na₂S, 3 mol dm⁻³ NaOH y 0,25 mol dm⁻³ Na₂CO₃. El catolito fue NaOH 2 mol dm⁻³ para todos los experimentos. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando el ánodo plano de 21 cm² a una densidad de corriente de 3 kA m⁻² y una velocidad de flujo de 0,159 m s⁻¹. El voltaje de celda promedio fue de 3,1 V al inicio del experimento y fue aumentando hasta alcanzar un valor de 3,7 V. La eficiencia de corriente anódica se mantuvo cerca del 80 % hasta los 35 Ah y luego decayó con el tiempo.

Ateya *et al.* [8] utilizaron una pequeña celda en arreglo de flujo paralelo a las líneas de corriente eléctrica. El electrolito fue alimentado en la parte inferior del reactor, pasando a través de los poros del ánodo, constituido en grafito con una superficie de 4121,6 cm². El contraelectrodo fue un alambre de platino ubicado en la parte superior. Trabajaron con una solución de Na₂S 0,1 mol dm⁻³ en 3,5 % NaCl como electrolito soporte. Utilizando un coeficiente de transferencia de materia previamente determinado con ferricianuro y un caudal de 8 ml min⁻¹ estimaron una corriente límite de 1,39 A, mientras que el valor experimental obtenido fue de 250 mA. Atribuyeron esa discrepancia a los efectos de pasivación provocados por el azufre depositado en el electrodo.

En este capítulo se pretende realizar experimentos aumentando la escala de trabajo con el objetivo de corroborar la información brindada previamente por el electrodo de disco rotatorio y analizar mediante las figuras de mérito los puntos de trabajo del sistema en diferentes condiciones de operación. De esta manera se dispondrá de información sobre el desempeño de un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio aplicado a la oxidación de sulfuro.

8.II Experimentos con un reactor de electrodo de cilindro rotatorio

Este sistema es promisorio debido a que presenta uniforme distribución de corriente, alta transferencia de materia por trabajar en régimen turbulento aún a bajas velocidades de rotación, posibilidad de operar en modo batch o continuo y sencilla recuperación de los productos depositados en el electrodo. En cuanto al diseño estos equipos son representados por el modelo de dispersión axial, tanto con electrodos bi-(2D) o tridimensionales (3D), mostrando números de Péclet en el intervalo 0,4 a 3,2 [9].

En esta última contribución se presentan estudios utilizando electrodos rotatorios 2D y 3D aplicados a la producción de sustancias o al tratamiento de efluentes inorgánicos.

El cuerpo del equipo consistió en un recipiente de vidrio de 95 mm de diámetro interno y 140 mm de altura termostatzado mediante una camisa calefactora.

Fueron construidos electrodos cilíndricos de níquel y plomo. La Figura 8.3 esquematiza el construido en níquel, un cilindro macizo de 31 mm de diámetro y 40 mm de alto con un área de $38,95 \text{ cm}^2$. Contó con un orificio roscado ubicado en la parte superior de manera concéntrica para lograr el acople mecánico y a su vez la conexión eléctrica. Además se utilizaron cilindros de teflón, de mayor diámetro, en la parte superior e inferior del electrodo, generando un ángulo recto con su superficie para minimizar la distribución de corriente primaria.

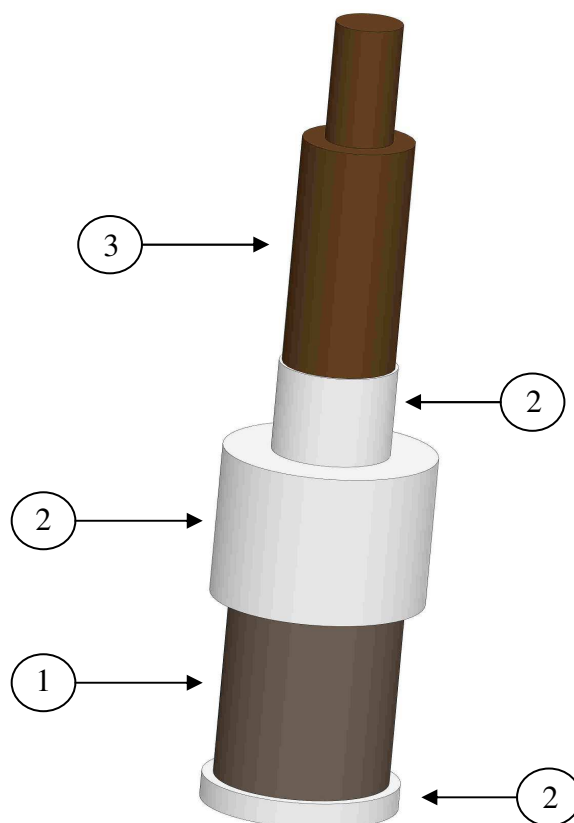


Figura 8.3. Esquema del electrodo cilíndrico rotatorio de níquel. (1) Electrodo de trabajo. (2) Cilindros de teflón. (3) Eje del electrodo.

Los parámetros geométricos del electrodo de plomo fueron 41 mm de diámetro y 91 mm de largo, resultando un área de $117,21 \text{ cm}^2$. La Figura 8.4 representa un esquema del mismo. Fue construido a partir de un tubo de cobre de 38 mm de diámetro y 90 mm de largo, con tapones de teflón en la parte superior e inferior. El contacto eléctrico y el acoplamiento mecánico se realizaron mediante una unión roscada entre el eje del motor y un disco de bronce posicionado en la parte central interna del cilindro. Ello permitió uniformizar la alimentación de corriente. Plomo fue depositado por vía electroquímica utilizando un baño de fluoborato de plomo cuya composición se informa en la tabla 8.1 [10]. Como ánodo se utilizó una chapa rolada de plomo formando un cilindro colocándose el cátodo de cobre de manera concéntrica a la misma, lo que permitió una buena distribución de corriente. Se electrolizó durante 64 horas con una densidad de corriente de 17 mA cm^2 para obtener un recubrimiento de alta pureza, 99,99 % [11]. El cilindro recubierto en plomo fue torneado con el fin de obtener un electrodo recto y mecánicamente balanceado con un espesor de plomo de 1,5 mm.

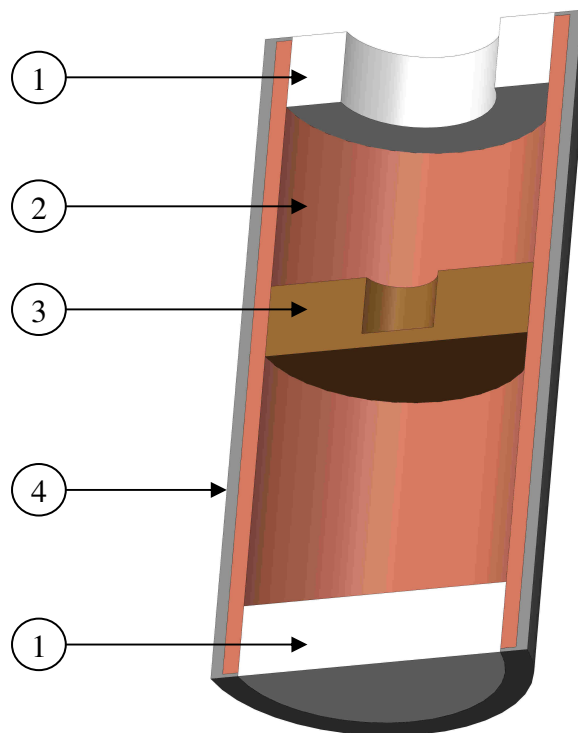


Figura 8.4. Corte transversal del electrodo de cilindro rotatorio de plomo. (1) Tapones de teflón. (2) Cilindro de cobre. (3) Disco de bronce con agujero roscado. (4) Depósito de plomo.

Tabla 8.1 Composición del baño para electrodeposición de plomo.

Sustancia	Composición
PbO	258,87 gr dm ⁻³
H ₃ BO ₃	212,02 gr dm ⁻³
HF (al 50 %)	414 ml dm ⁻³
Gelatina	0,2 gr dm ⁻³

Ambos electrodos fueron acoplados mediante un eje de bronce a un motor de corriente continua. La velocidad de rotación del motor se controló mediante un variador de voltaje comandado por un sensor optoelectrónico.

Como contraelectrodo, cátodo, se usaron tres alambres de platino de 1 mm de diámetro y 120 mm de longitud. Para evitar la reducción catódica de los polisulfuros según:



cada alambre fue separado del compartimento anódico por una membrana de intercambio catiónico, Nafion® 966, insertada entre dos tubos de teflón perforados. Así, se formaron tres compartimentos catódicos ubicados simétricamente a 120° alrededor del electrodo rotatorio y con un diámetro externo de 13,5 mm. El espacio interelectrodo entre el cilindro y la membrana de intercambio catiónico fue de 13 mm. El electrodo de referencia de calomel saturado, se conectó a un capilar Haber-Luggin colocado en la región media de la superficie del electrodo de trabajo. La Figura 8.5 representa un esquema de la configuración del equipo para el caso del electrodo de plomo.

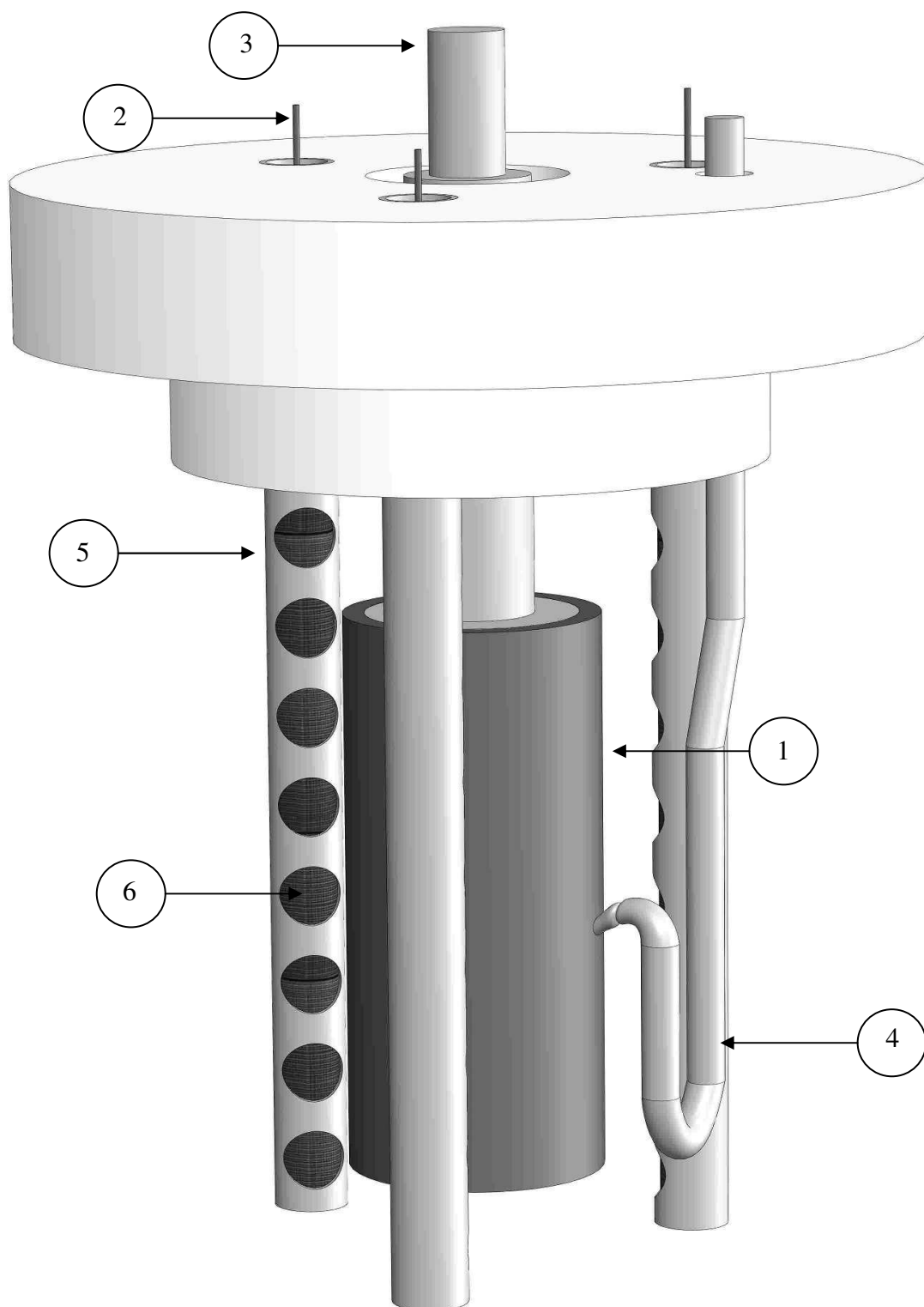
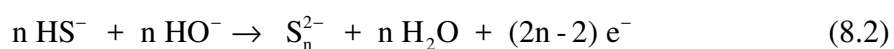


Figura 8.5. Esquema del reactor de cilindro rotatorio de plomo. (1) Electrodo cilíndrico de plomo. (2) Cátodo de platino. (3) Eje del electrodo. (4) Capilar Luggin-Haber. (5) Compartimiento catódico. (6) Ventana para la membrana de intercambio catiónico.

El potencial del electrodo de trabajo fue controlado mediante el uso de un potenciostato-galvanostato (Wenking HP96-20), la corriente en función del tiempo fue obtenida midiendo, en una resistencia calibrada, la diferencia de potencial en un multímetro (VA38 DMM) con conexión optoelectrónica a computadora. El voltaje de celda aplicado fue adquirido mediante un multímetro (Hansen HN-3510) de manera manual cada 2 minutos.

El electrolito fue una solución con 2 gr dm^{-3} de S^{2-} pH 10. La temperatura de trabajo se mantuvo constante en 80°C mediante un termostato. En esas condiciones la reacción anódica fue:



Siendo la generación de hidrógeno la reacción catódica.

Luego de cada electrólisis, se separó una alícuota de $0,5 \text{ dm}^{-3}$ de la solución para acidificarla, provocando la precipitación del azufre y la liberación del H_2S remanente según:



La masa de azufre elemental, m , fue filtrada, lavada y determinada analíticamente utilizando la metodología propuesta por Morris *et. al* [12] explicada en capítulos previos.

La concentración de S^{2-} al inicio y al final de los experimentos fue analizada mediante iodimetría. Así, el sulfuro reaccionó con un exceso de yodo en solución ácida, determinando el remanente con tiosulfato empleando almidón como indicador [13].

8.III Experimentos con electrodos bidimensionales

La figura 8.6 representa resultados típicos de una cronoamperometría con el electrodo cilíndrico rotatorio de níquel a un potencial anódico de $-0,25 \text{ V vs SCE}$, una

velocidad de rotación de 500 rpm y una temperatura de 80 °C. Se observa una corriente muy pequeña que confirma los resultados obtenidos con el disco rotatorio.

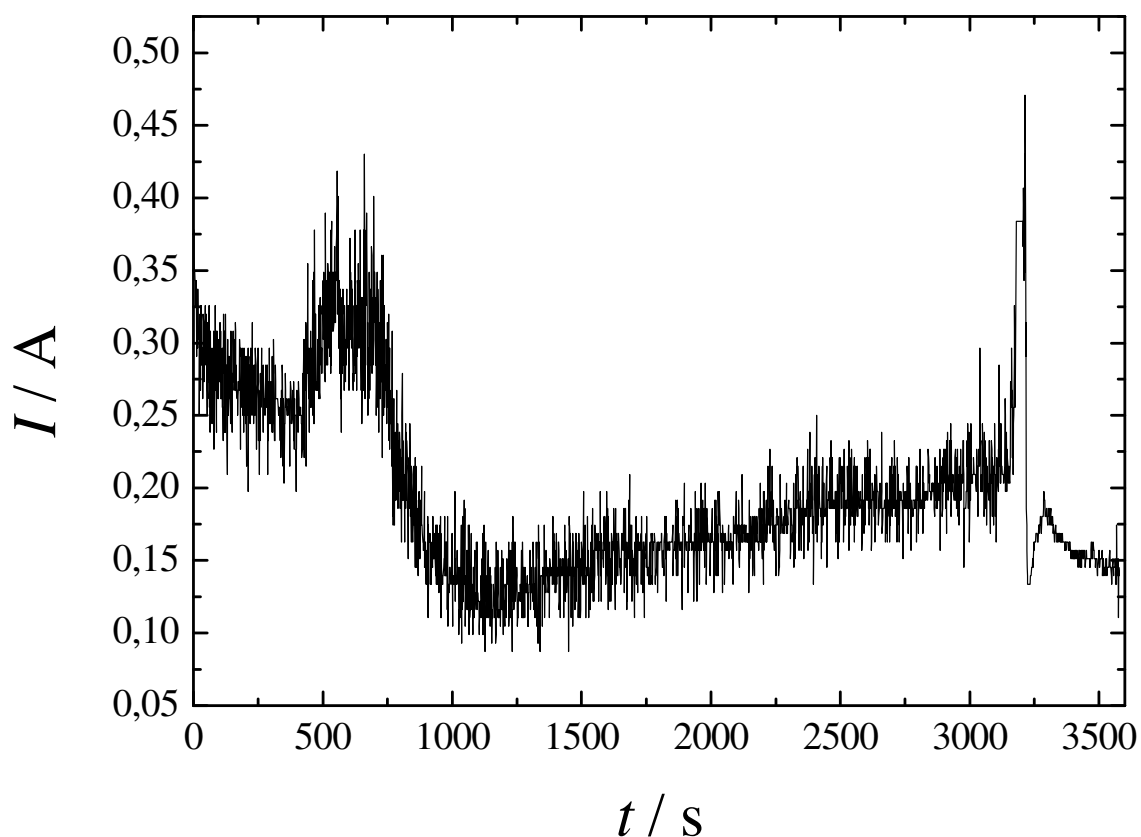


Figura 8.6. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de níquel. $T = 80\text{ °C}$. $E_{SCE} = -0,25\text{ V}$. $\omega = 500\text{ rpm}$. Electrolito 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10.

La Figura 8.7 representa una cronoamperometría bajo las mismas condiciones experimentales anteriores pero con el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo. Se percibe que la corriente resultante supera a la generada por el electrodo de níquel y posee un comportamiento estable durante el experimento.

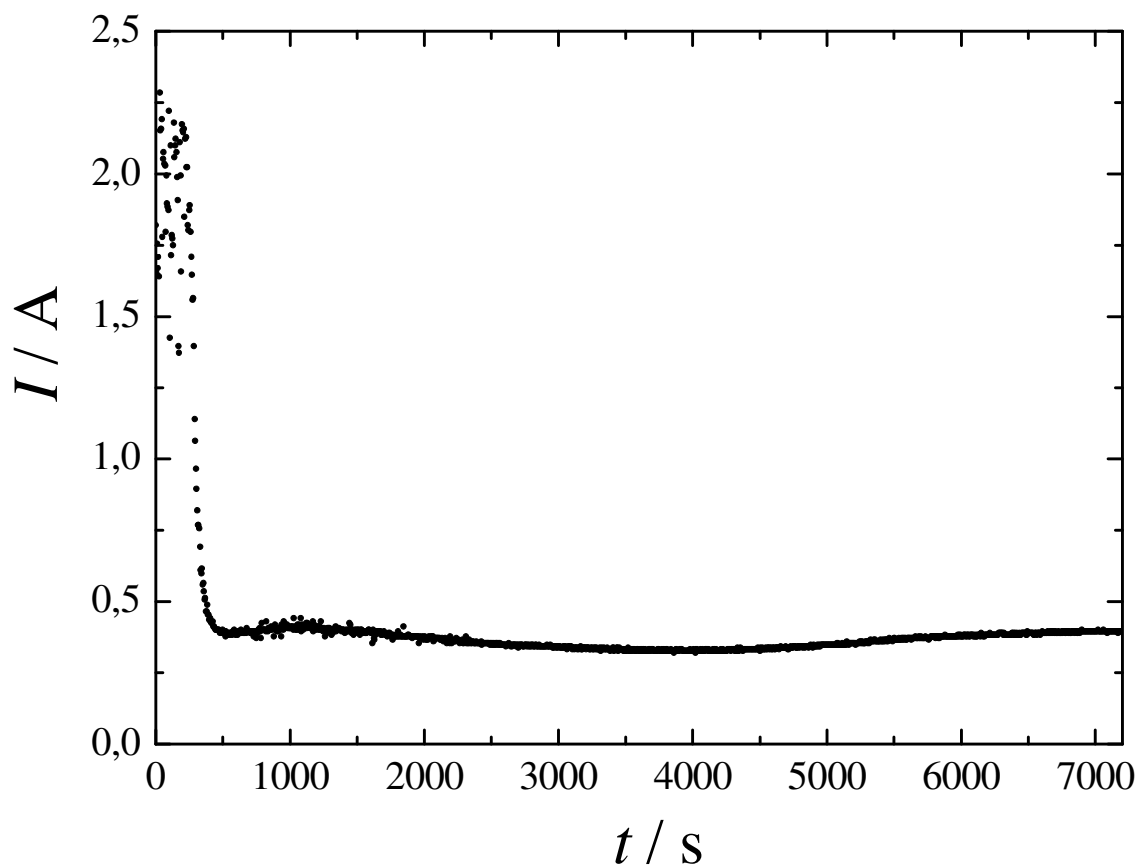


Figura 8.7. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $E_{\text{SCE}} = -0,25\text{ V}$. $\omega = 500\text{ rpm}$. Electrolito 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10.

La Figura 8.8 representa una curva de polarización anódica con el cilindro rotatorio de plomo, a una velocidad angular de 500 rpm y una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} . Se evidencia al inicio un aumento marcado de la corriente el cual decrece rápidamente manteniéndose en una zona de pasivación hasta un valor de potencial alrededor de 1,4 V, vs. SCE, donde comienza a evidenciarse la generación de oxígeno que se vuelve muy significativa a potenciales más positivos.

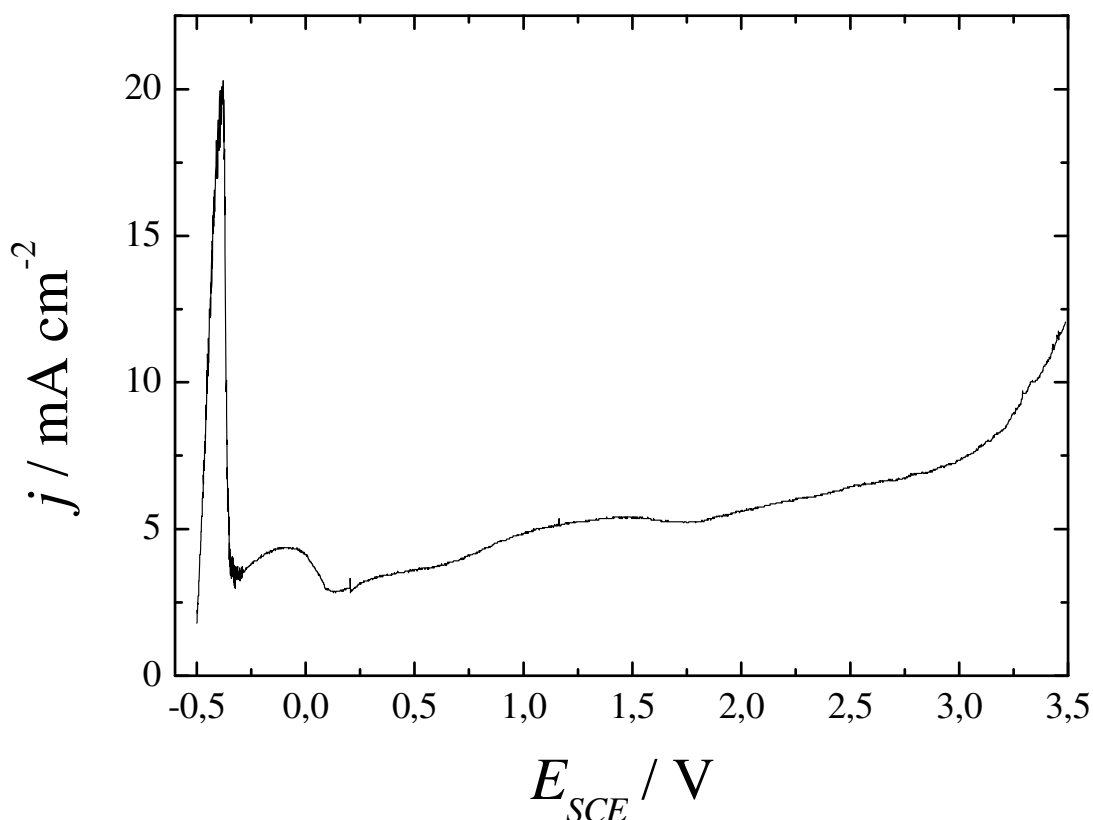


Figura 8.8. Densidad de corriente en función del potencial del electrodo para la oxidación de sulfuro de hidrógeno. Electrodo cilíndrico rotatorio de plomo. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Velocidad de barrido de potencial: 2 mV s^{-1} . $\omega = 500\text{ rpm}$. Electrolito: 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10.

Se llevaron a cabo experimentos con el objetivo de evaluar más exhaustivamente la zona donde el electrodo se pasiva. Empleando un valor de potencial anódico constante de $0,6\text{ V}$ vs SCE se realizó una cronoamperometría comenzando a 500 rpm durante los primeros 30 minutos , incrementando posteriormente la velocidad de rotación de manera escalonada en 250 rpm en intervalos de 10 minutos hasta un valor de 1000 rpm , reduciendo a 500 rpm los últimos 10 minutos . Los resultados están representados en la Figura 8.9, donde se evidencia que el aumento de la velocidad de rotación posee escasa influencia sobre la corriente. Este comportamiento contrasta con los estudios de transferencia de materia realizados por Eisenberg *et al.*, Ec.(5.6), donde demostraron una funcionalidad con la velocidad angular elevada a la potencia $0,7$, para una reacción controlada por transferencia de materia en condiciones de corriente límite [14].

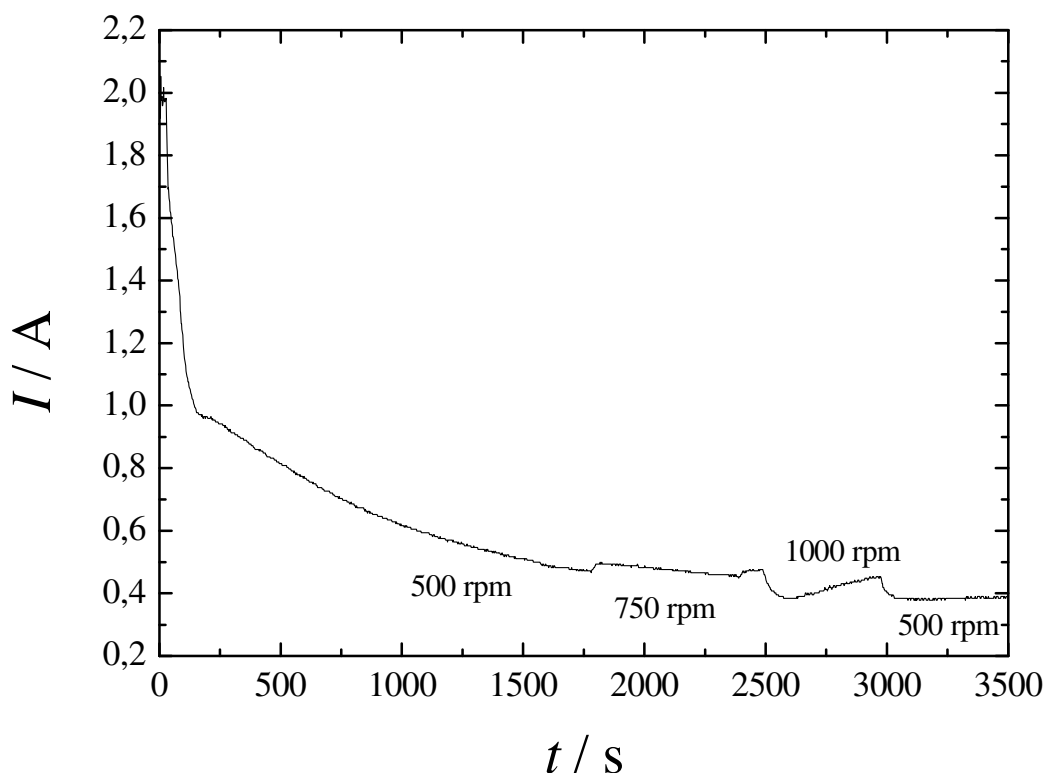


Figura 8.9. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $E_{\text{SCE}} = 0,6\text{ V}$. Electrolito 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10. Valores de la velocidad angular: 30 min a 500 rpm, 10 min a 750 rpm, 10 min a 1000 rpm 10 min y 10 min a 500 rpm.

Para encontrar la velocidad de rotación mínima en la cual el efecto de la transferencia de materia pierde relevancia, como fue discutido en el trabajo de Fetzer [1], se realizó una cronoamperometría a un valor de potencial de $0,6\text{ V}$ vs SCE y una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. La velocidad de rotación se mantuvo a 500 rpm durante los primeros 30 minutos y se redujo de manera escalonada en 100 rpm en intervalos de 10 minutos. Los resultados obtenidos están representados en la Figura 8.10. Al igual que en el caso anterior, la variación de la velocidad de rotación no tuvo influencia en la evolución de la corriente, únicamente se produjo un decaimiento a velocidades de rotación menores a 100 rpm.

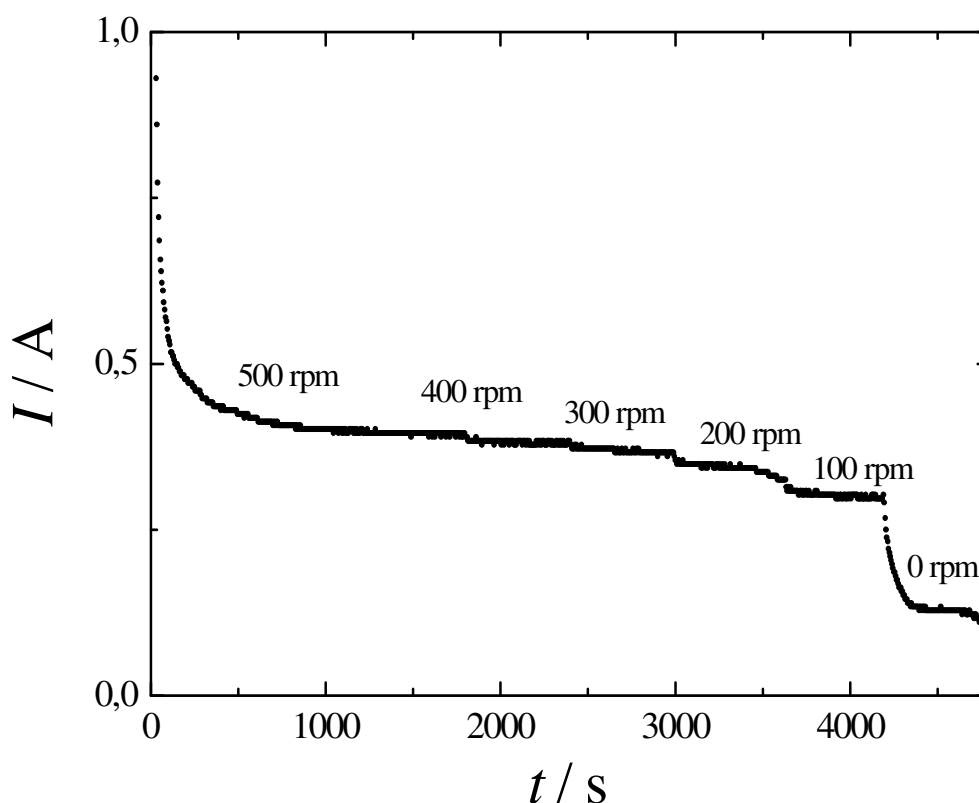
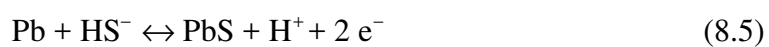


Figura 8.10. Corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $E_{\text{SCE}} = 0,6\text{ V}$. Electrolito 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10. Valores de la velocidad angular: 30 min a 500 rpm, 10 min a 400 rpm, 10 min a 300 rpm 10 min, 10 min a 200 rpm, 10 min a 100 rpm y 10 min a 0 rpm.

Un comportamiento similar en el tratamiento de sulfuros fue informado por varios de los autores mencionados en la introducción de este capítulo y el anterior, explicando este fenómeno mediante la existencia de un compuesto intermedio que limita la velocidad de oxidación del sulfuro. Esto justificaría la necesidad de trabajar a altas temperaturas con soluciones concentradas.

Al inicio de los experimentos con el electrodo de plomo se produjo un incremento marcado de la corriente con un comportamiento oscilatorio y un ennegrecimiento superficial. Esto puede ser atribuido a la formación de PbS por la reacción[15]:



Este fenómeno tuvo una duración aproximada de 4 minutos al comienzo de los experimentos llevados a cabo a potenciales más positivos. Además mediante un ensayo a la gota con rodizonato de sodio [16] no fue posible identificar la presencia de plomo en la solución, resaltando la estabilidad del material anódico, dado que la constante del producto de solubilidad del PbS a 25 °C tiene un valor de 10^{-27} [17].

La Figura 8.11 representa cronoamperometrías a diferentes potenciales anódicos. Se observan oscilaciones de corriente en el instante inicial, que son más marcadas cuanto menor es el potencial anódico, pero se estabilizan después de unos pocos minutos de electrólisis cuando se logra la pasivación del ánodo. A tiempos mayores la corriente se aproxima a un mismo valor, 0,55 A, equivalente a una densidad de corriente de $4,7 \text{ mA cm}^{-2}$, independiente del potencial aplicado. A potenciales más altos de 1,4 V vs SCE se observó un deterioro en la superficie del electrodo de trabajo.

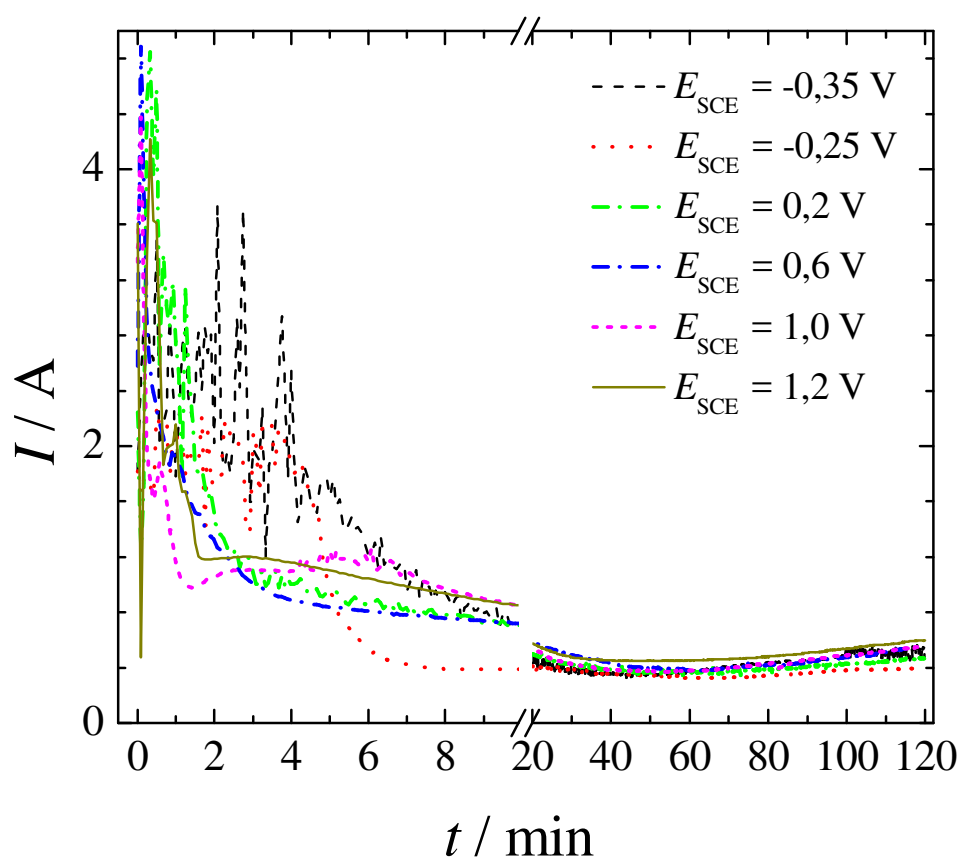


Figura 8.11. Corriente en función del tiempo, para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo a diferentes potenciales anódicos. $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $\omega = 500 \text{ rpm}$. Electrolito: 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10.

A partir de los resultados experimentales se tomó en consideración la Ec.(5.2), con el objetivo de deducir la magnitud del coeficiente de transferencia de materia para evolucionar una densidad de corriente límite de $4,7 \text{ mA cm}^{-2}$, resultando $3,54 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. A partir de ese valor, teniendo en cuenta la Ec.(5.6) y los datos fisicoquímicos informados en el final del capítulo anterior, resulta en una velocidad de rotación de 12,45 rpm, dentro del rango propuesto a partir de los datos experimentales de la Figura 8.10.

La Figura 8.12 resume los valores de las figuras de mérito en función del potencial anódico para el electrodo cilíndrico rotatorio de plomo. Se observa un incremento en el voltaje de celda, U , y en el consumo energético específico, E_s , al llevar el potencial anódico a valores más positivos, en contrapartida la eficiencia de corriente β_c se mantuvo alrededor del 100 % hasta el valor de 1,2 V SCE, decreciendo a potenciales mayores como consecuencia de la generación de oxígeno como reacción secundaria. La producción específica, ρ , tuvo un valor promedio de $0,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ decreciendo a partir de 1,2 V SCE. Por otro lado, en los potenciales donde la eficiencia de corriente es menor al 100 % previa a la generación de oxígeno, según Anani *et al.* [18] es posible la presencia de reacciones parásitas hacia compuestos azufrados.

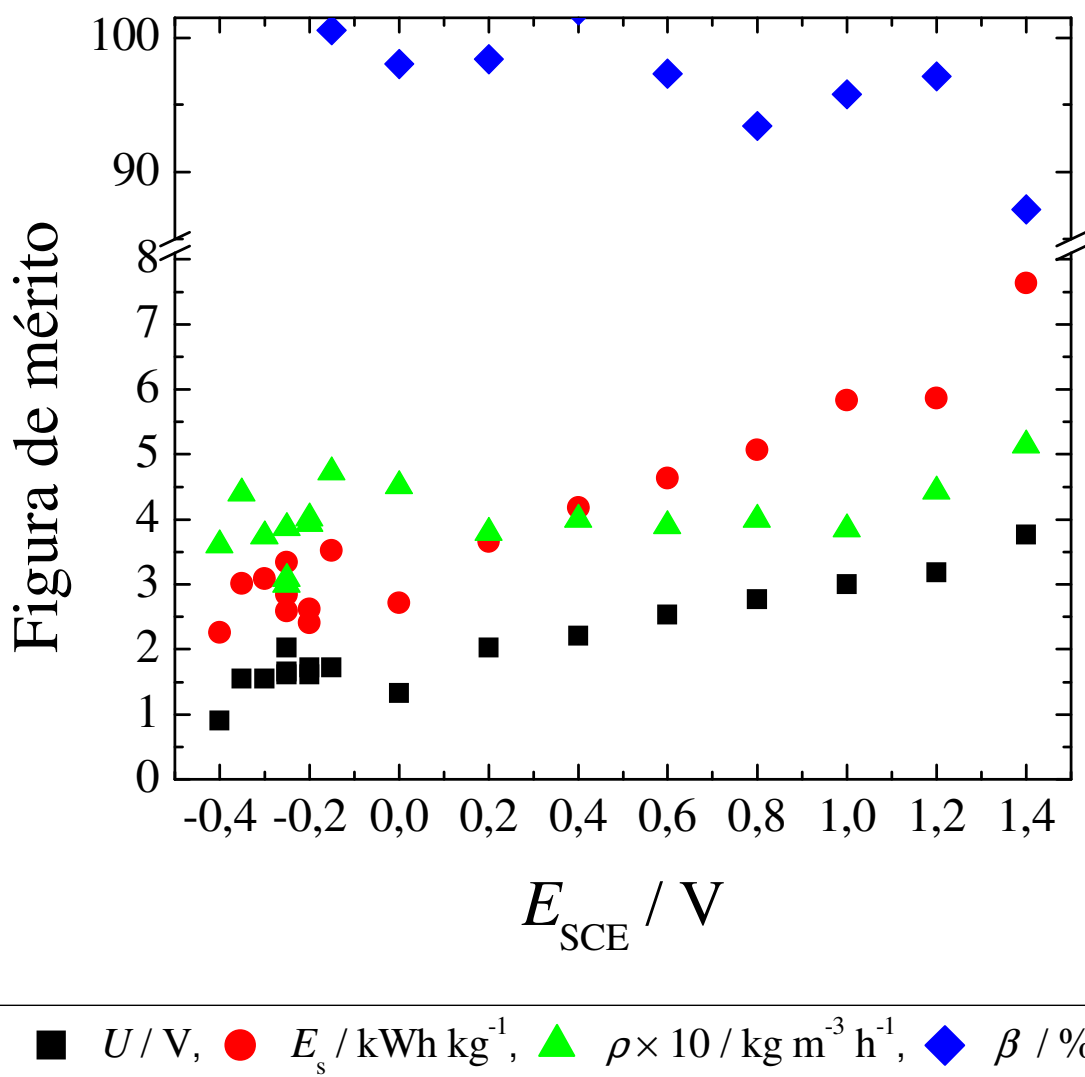


Figura 8.12. Figuras de mérito en función del potencial anódico para la producción de azufre elemental. 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10. $\omega = 500 \text{ rpm}$. $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; ρ , producción específica, β , eficiencia de corriente.

8.IV Experimentos con electrodos tridimensionales

A partir de los resultados obtenidos anteriormente se planteó aumentar el área del electrodo con el objetivo de incrementar la producción específica. Para ello se construyeron electrodos cilíndricos rotatorios tridimensionales de plomo. Se partió de una malla de alambre de acero inoxidable 304, malla 8 (diámetro de alambre 0,7 mm y distancia entre hilos 2,48 mm), la misma fue enrollada con un diámetro interno de 35

mm, 52 mm de altura y varios espesores de electrodo. El área superficial por unidad de volumen de electrodo, A_s , fue 1228 m^{-1} con una fracción de huecos, ε , de 0,8, calculadas usando las siguientes ecuaciones [19]:

$$A_s = \frac{4w}{d\delta V_e} \quad (8.6)$$

y

$$\varepsilon = 1 - \frac{w}{\delta V_e} \quad (8.7)$$

donde w es el peso del electrodo, d es el diámetro del alambre, V_e el volumen de la estructura tridimensional y δ es la densidad del material del electrodo.

Las mallas de acero inoxidable fueron recubiertas con plomo utilizando el baño de fluoborato previamente descrito. Se construyeron 3 electrodos cilíndricos rotatorios tridimensionales con espesores de 5,3 mm, 8 mm y 11 mm. El valor medio del grosor de la capa de plomo fue de 0,28 mm, resultando en un área específica de la estructura tridimensional revestida de 1766 m^{-1} y una porosidad de 0,55. Se utilizó un disco de teflón perforado, posicionado en el centro, como soporte del electrodo tridimensional. Tres tornillos plomados fueron empleados para fijar la estructura y lograr un contacto eléctrico simétrico presionando al eje de rotación. La parte inferior del electrodo tridimensional estaba abierta mientras que la superior estuvo unida a un cilindro de teflón para orientar el flujo de electrolito, producido por la rotación del electrodo, a través del paquete de mallas. La Figura 8.13 representa un corte de uno de los electrodos resultantes.

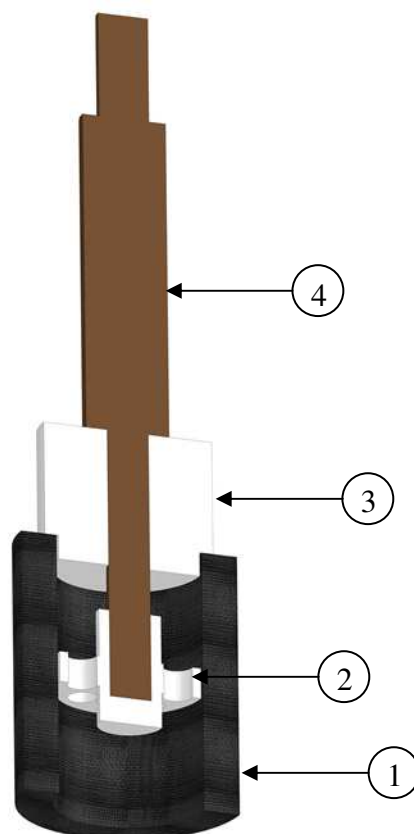


Figura 8.13. Vista en corte de un electrodo tridimensional de plomo. (1) Electrodo de trabajo. (2) Disco perforado. (3) Cilindro de teflón. (4) Eje del electrodo.

Fue utilizado el mismo electrolito de los experimentos con el electrodo liso, a una temperatura de 80 °C y una velocidad de rotación 500 rpm. Con el objetivo de evitar la oxidación de los polisulfuros en presencia de oxígeno [20], el nivel de la solución en el reactor coincidió con la parte superior del cilindro de teflón. Así se minimizó el ingreso de aire debido al vórtice producido por la rotación del electrodo.

La Figura 8.14 condensa los resultados obtenidos en las cronoamperometrías para la oxidación de sulfuro con electrodos cilíndricos rotatorios tridimensionales, a una velocidad de rotación de 500 rpm, diferentes valores de potencial y espesor de electrodo. Se observa un comportamiento similar al descrito en la Figura 8.11 con un incremento de corriente debido al aumento de la superficie del electrodo en la estructura tridimensional. Además, para cada electrodo la corriente no varía considerablemente con el potencial aplicado, revelando que el espesor efectivo es similar en todos los casos. Cabe destacar que el aumento de la corriente con el espesor del electrodo es principalmente una consecuencia del incremento de la superficie debido al aumento del

radio externo de la estructura tridimensional, a pesar de que el espesor de mallas efectivo es similar en todos los casos.

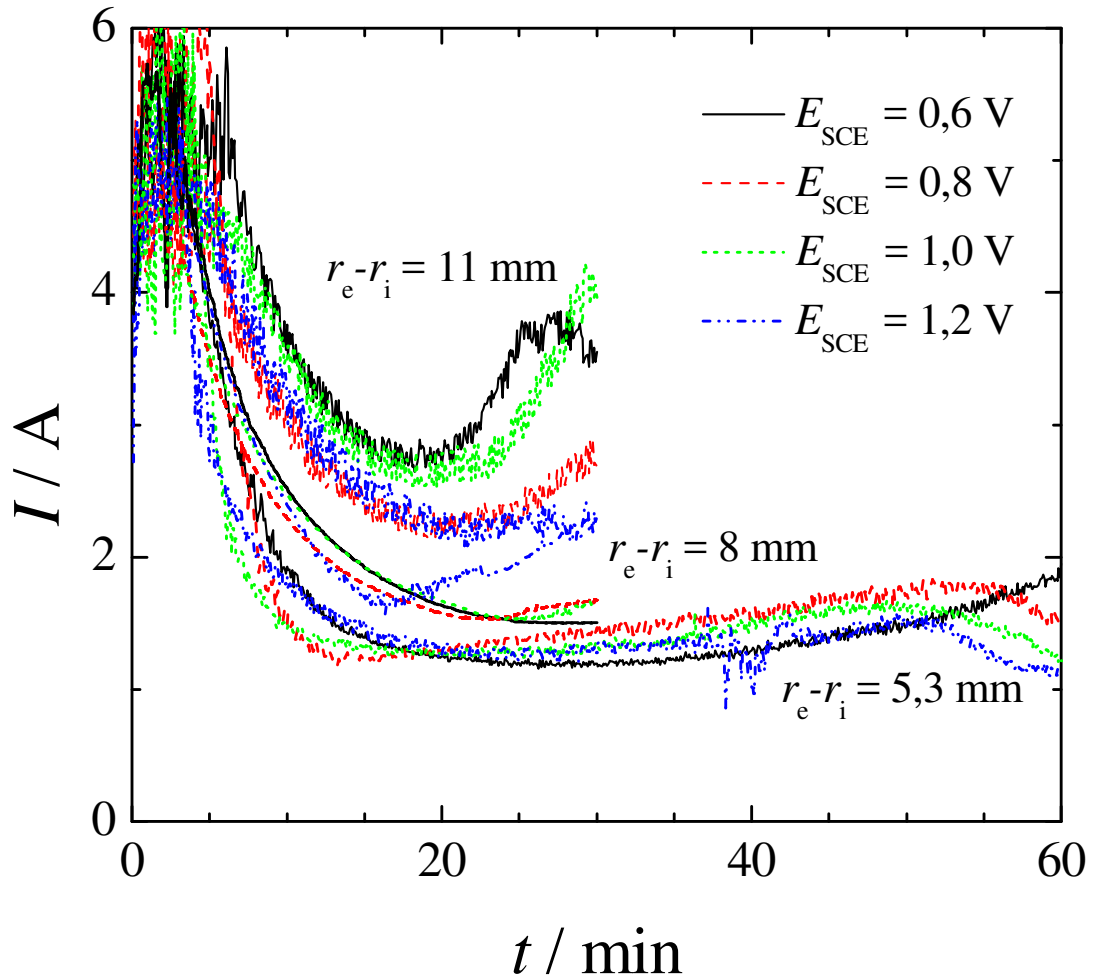


Figura 8.14. Corriente en función del tiempo en electrodos cilíndricos rotatorios tridimensionales de plomo a diferentes valores de potencial y espesores de malla. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\omega = 500\text{ rpm}$. Electrolito: 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10.

Con el objetivo de corroborar los resultados experimentales se planteó un modelo teórico. El espesor de un electrodo cilíndrico tridimensional en la dirección del flujo de corriente, en condiciones de corriente límite, viene dado por la expresión [21]:

$$\Delta E - \frac{j_{\text{lim}} A_s r_i^2}{2\kappa} \left[\frac{(r_e / r_i)^2 - 1}{2} - \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right) \right] = 0 \quad (8.8)$$

Donde r_e y r_i son el radio externo e interno del electrodo tridimensional, ΔE es el rango de potenciales donde la reacción tiene lugar a la densidad de corriente límite, j_{lim} , y κ la conductividad efectiva del electrolito, evaluada por la ecuación de Bruggeman:

$$\kappa = \kappa^0 \varepsilon^{3/2} \quad (8.9)$$

Siendo κ^0 la conductividad del electrolito, $2,58 \text{ S m}^{-1}$, y ε la porosidad.

En los electrodos tridimensionales el área superficial no se encuentra accesible en su totalidad dado que los alambres de la malla poseen solapamiento y, desde el punto de vista microscópico, cada alambre posee distribución de corriente que varía con la posición en la superficie. Alkire y Gracon [22] adoptaron un factor de 0,81 como multiplicador del área específica para obtener buena correlación entre sus resultados experimentales y teóricos cuando la reacción test fue la reducción de ferricianuro. Bisang [19] informó como valor medio 0,77 para la deposición de cobre como reacción test.

Suponiendo 1,2 V para el rango de potencial, 0,8 como el factor de eficiencia del área superficial específica y una densidad de corriente límite de $4,7 \text{ mA cm}^{-2}$, según los resultados experimentales obtenidos con el electrodo cilíndrico rotatorio bidimensional, resulta 7 mm el valor óptimo del espesor para el ánodo tridimensional.

La Figura 8.15 informa las figuras de mérito para la producción de azufre coloidal en función del potencial anódico para los diferentes espesores de malla. Se destaca un valor de espesor de 8 mm como la mejor opción dado que posee una producción específica ligeramente menor a la del electrodo más grueso, con un consumo energético específico similar al electrodo más delgado, con una alta eficiencia de corriente. La producción específica para el espesor de 8 mm resultó de $2,0 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, en el rango de potencial de 0,8 V a 1,2 V, 5 veces superior a la obtenida con el electrodo bidimensional, con un consumo energético específico de $11,7 \text{ kWh kg}^{-1}$. Debe hacerse hincapié en que el espesor óptimo de mallas, determinado experimentalmente, concuerda satisfactoriamente con el predicho teóricamente con la Ec.(8.8).

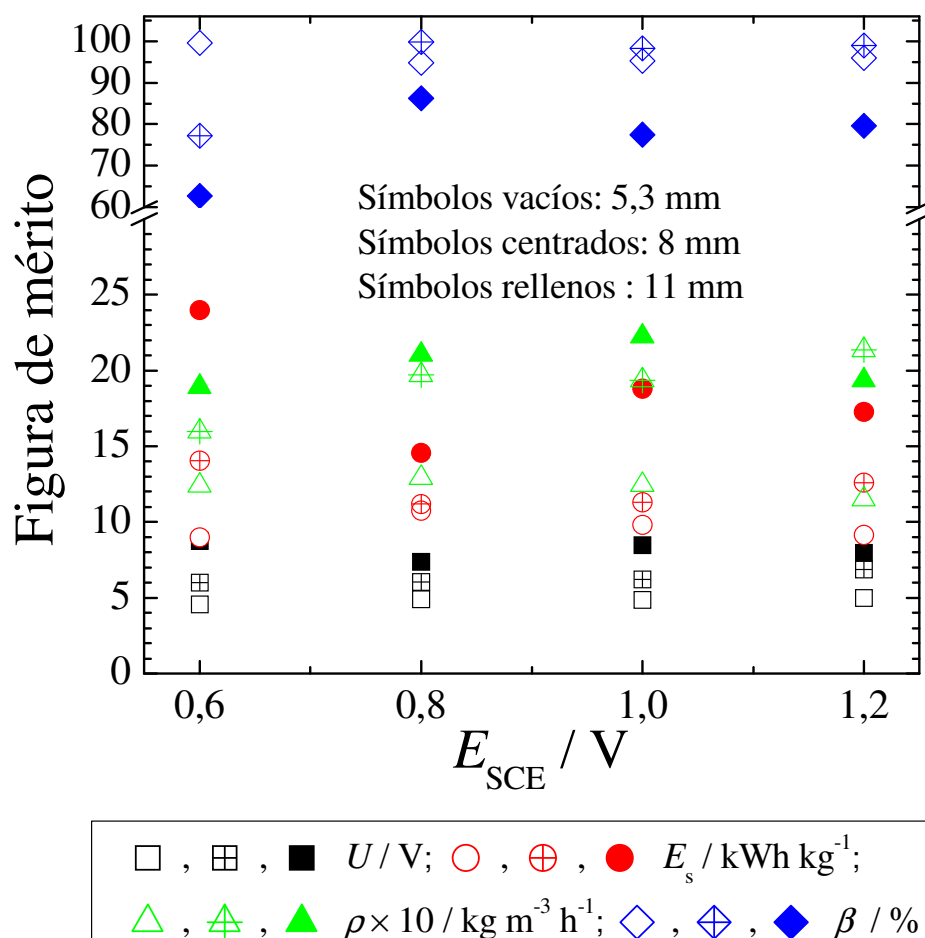


Figura 8.15. Figuras de mérito en función del potencial anódico para la producción de azufre elemental para diferentes espesores de mallas. 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10. $\omega = 500$ rpm. $T = 80^\circ \text{C}$. U , voltaje de celda; E_s , consumo energético específico; ρ , producción específica, β , eficiencia de corriente.

8.V Experimentos en sistema bifásico

Empleando el electrodo de mallas plomado de 8 mm de espesor se realizaron experimentos alimentando una mezcla gaseosa con 5 % H_2S en N_2 . La fase gaseosa fue burbujeada a 0,1 MPa en una solución 2 g dm^{-3} de S^{2-} sin ajustar el pH. El caudal volumétrico gaseoso a presión y temperatura ambiente fue de $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ regulado mediante un caudalímetro másico de gases (AALBORG GFC17). En la Figura 8.16 se visualiza la configuración del reactor para los experimentos bifásicos, incorporando un alimentador de gases de vidrio ubicado en la parte inferior del ánodo. En este caso, la

rotación del electrodo promueve un flujo radial co-corriente simultáneo de las fases líquida y gaseosa a través de la estructura tridimensional.

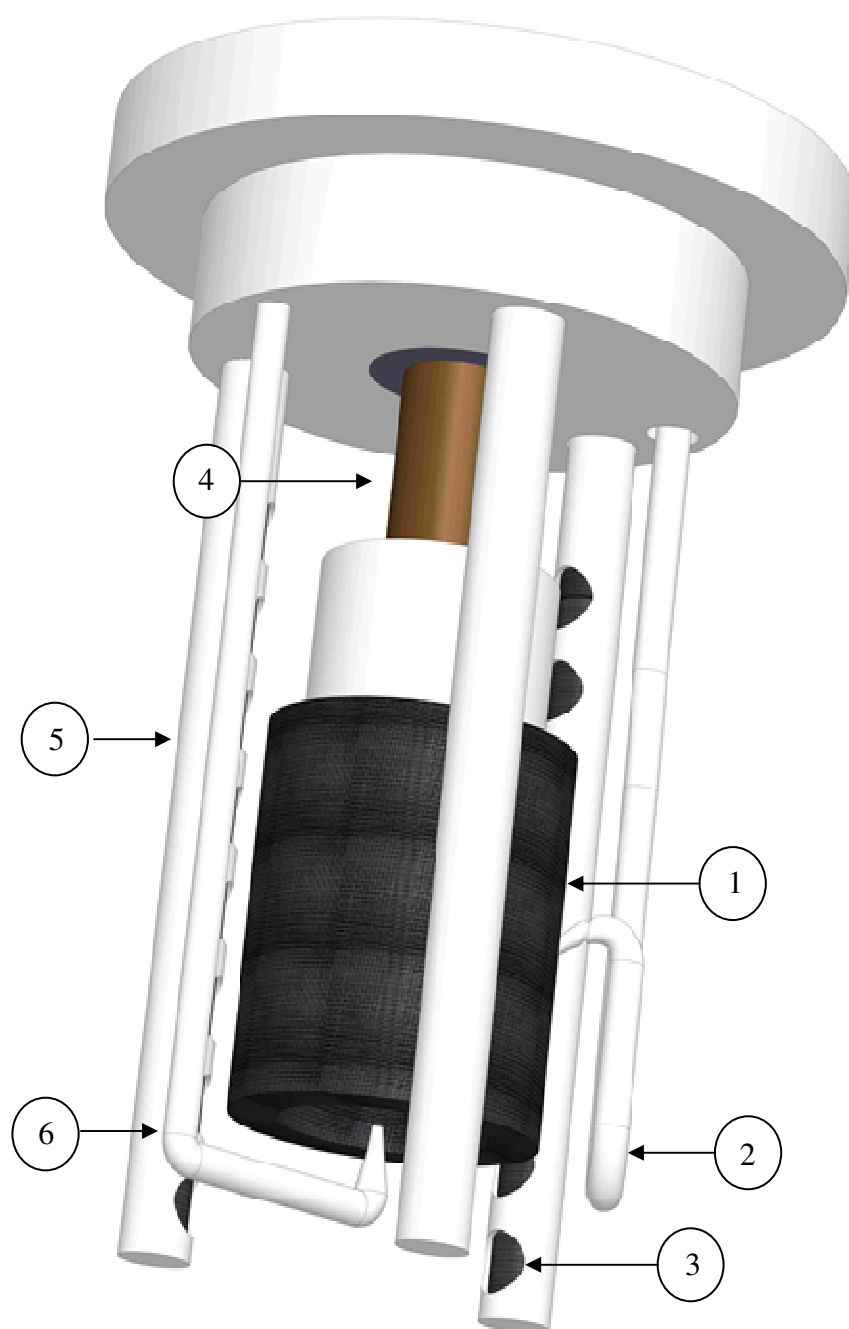


Figura 8.16. Esquema del reactor con electrodo tridimensional cilíndrico rotatorio recubierto con plomo para electrolito bifásico. (1) Electrodo cilíndrico tridimensional de plomo. (2) Capilar Luggin-Haber. (3) Ventana para la membrana de intercambio catiónico. (4) Eje del electrodo. (5) Compartimento catódico. (6) Alimentador de gases.

La Figura 8.17 representa la corriente en función del tiempo para el electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional, trabajando con el electrolito bifásico. Para comparar también se informa la curva para el sistema monofásico, revelando que en ambos casos el comportamiento temporal de la corriente es similar. El valor estacionario es mayor en el sistema bifásico probablemente debido a que la presencia de la corriente gaseosa genera una reposición del reactivo en el electrolito.

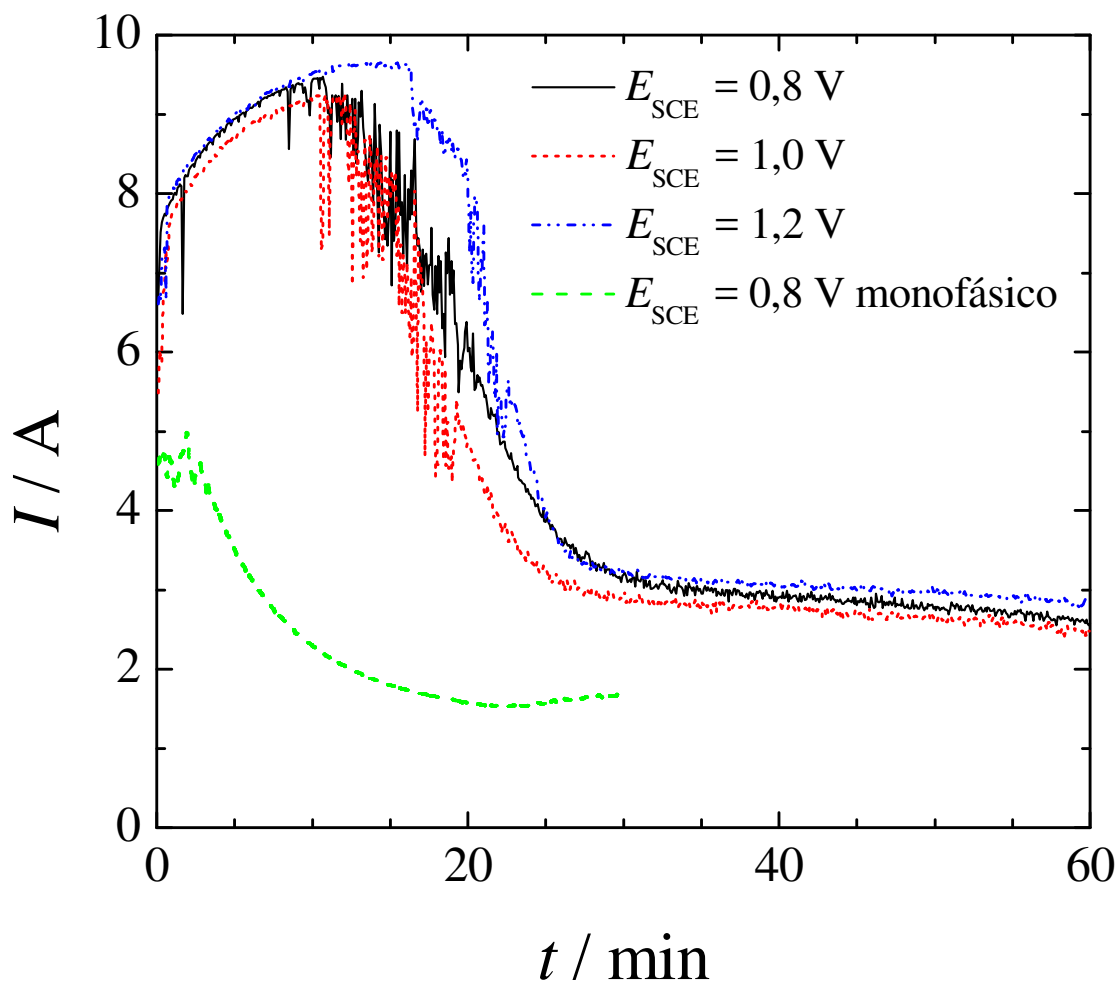


Figura 8.17. Corriente en función del tiempo para un electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional de plomo en el sistema bifásico. Espesor de electrodo: 8 mm. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\omega = 500\text{ rpm}$. Caudal volumétrico gaseoso: $8 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$. Electrolito: 2 g dm^{-3} de S^{2-} pH 10.

La comparación entre las figuras de mérito para el sistema monofásico y bifásico en función del potencial anódico está representada en la Figura 8.18. Se destaca el

incremento del rendimiento del reactor en la presencia de la fase gaseosa, a partir del aumento de la producción específica hasta un valor de $3,6 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Asimismo, fue realizado un experimento adicional a un potencial anódico de 1 V, vs. SCE, aumentando el caudal gaseoso a $12,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, obteniendo valores similares para las figuras de mérito de los experimentos a ese potencial pero una concentración final de sulfuros de $1,39 \text{ mol dm}^{-3}$, superior a la obtenida a 1 V con el caudal gaseoso de $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $0,76 \text{ mol dm}^{-3}$. Además, teniendo en cuenta el balance de materia del azufre producido y la concentración final del electrolito puede esperarse la formación de S_2^{2-} para el sistema monofásico y S_5^{2-} en el bifásico.

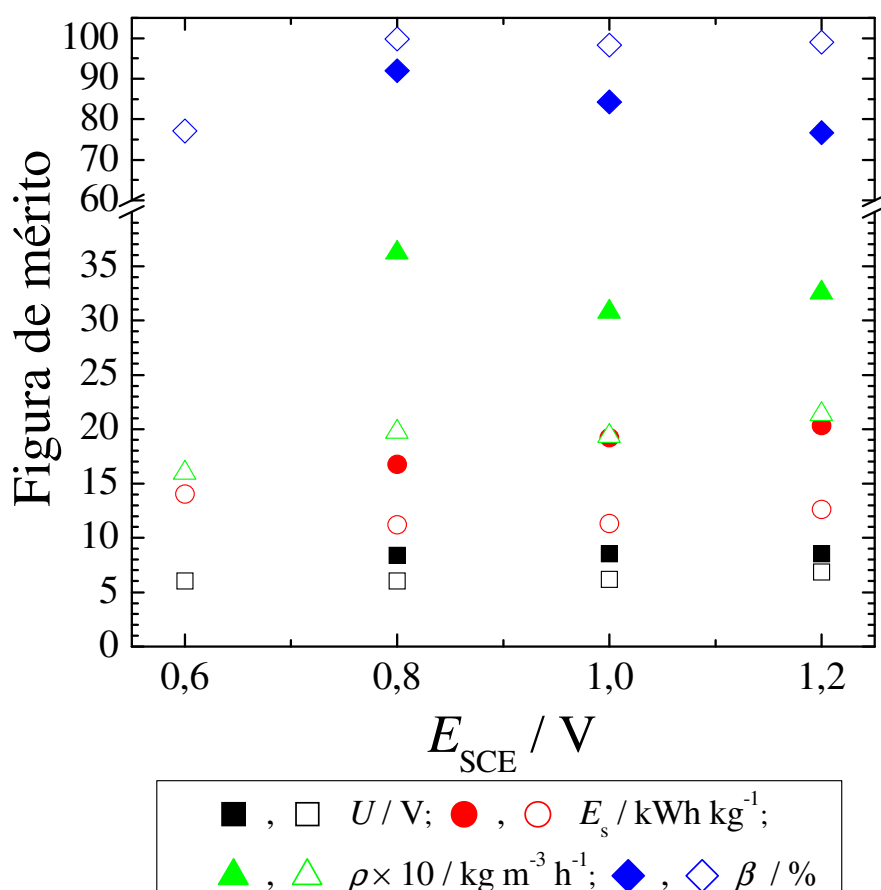


Figura 8.18. Comparación de las figuras de mérito entre el sistema monofásico y bifásico para la producción de azufre coloidal en un electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional recubierto con plomo en función del potencial anódico. Espesor de mallas: 8 mm. Electrolito: $2 \text{ g S}^{2-} \text{ dm}^{-3}$. $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. $\omega = 500 \text{ rpm}$. Caudal volumétrico gaseoso: $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Símbolos llenos: sistema bifásico, pH inicial ≈ 14 . Símbolos vacíos: electrolito monofásico.

8.VI Modelado matemático del electrodo tridimensional en sistema bifásico

Con el propósito de evaluar el comportamiento del sistema bifásico se planteó un modelo teórico. En este caso se supuso absorción con reacción química instantánea.

El balance de materia para el reactor batch:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{I\beta}{2FV} + \frac{F_n}{V}(Y_i - Y_o) \quad (8.10)$$

Donde c es la concentración del reactivo, HS^- , V el volumen de electrolito, F_n el caudal molar de gas, Y_i e Y_o la fracción molar de sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa en la entrada y salida del reactor, respectivamente. El primer término del lado derecho de la igualdad en la Ec.(8.10) representa la reacción electroquímica y el segundo la absorción de sulfuro de hidrógeno en el reactor.

Un balance de masa en la coordenada radial, r , para la fase gaseosa en la estructura tridimensional:

$$\frac{dY}{dr} = -\frac{kA_a P 2\pi L r}{H F_n} \left(Y - \frac{c}{A} \right) \quad (8.11)$$

Siendo kA_a el producto del coeficiente de transferencia de materia global gas-líquido y el área interfacial dado por:

$$\frac{1}{kA_a} = \frac{1}{k_g A_a / H} + \frac{1}{k_l A_a} \quad (8.12)$$

y

$$A = \frac{K_1 P}{H c_H} \quad (8.13)$$

Aquí k_g y k_l son los coeficientes de transferencia de materia del lado del gas y del líquido respectivamente, K_1 la primera constante de disociación del H_2S , H la constante de Henry, c_H la concentración de protones en la solución, P la presión total y L la altura del electrodo. En cálculos de ingeniería el valor de A_a no puede ser determinado con exactitud, por esa razón la transferencia de materia se reporta en términos de coeficientes referidos a un volumen de electrodo unitario, $k A_a$, en lugar de área interfacial, k . La integración de la Ec.(8.11):

$$Y_i - Y_o = \left(Y_i - \frac{c}{A} \right) \alpha \quad (8.14)$$

donde:

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \frac{k A_a P \pi L}{H F_n} (r_e^2 - r_i^2) \right] \quad (8.15)$$

Introduciendo la Ec.(8.14) en la Ec.(8.10) y considerando que después de un corto período transiente la corriente eléctrica se vuelve independiente del tiempo, se obtiene:

$$c(t) = A \left(Y_i - \frac{I \beta}{2 F F_n \alpha} \right) - \left[A \left(Y_i - \frac{I \beta}{2 F F_n \alpha} \right) - c(0) \right] \exp \left(- \frac{F_n \alpha}{V A} t \right) \quad (8.16)$$

La Ec.(8.16) supone que la absorción de sulfuro de hidrógeno tiene lugar principalmente dentro de la estructura tridimensional para transformarse inmediatamente en HS^- y luego reaccionar en el electrodo de acuerdo con la Ec.(8.2). Debido al alto valor de la variable A el argumento de la función exponencial en la Ec.(8.16) es pequeño, pudiendo ser aproximada por los dos primeros términos de una serie de MacLaurin.

$$c(t) = c(0) - \frac{m(t)}{M V} - \left[\frac{c(0)}{A} - Y_i \right] \frac{F_n \alpha}{V} t \quad (8.17)$$

Combinado la Ec.(8.17) con Ec.(8.15) el coeficiente global de transferencia de materia resulta:

$$k A_a = -\frac{HF_n}{P\pi L(r_e^2 - r_i^2)} \ln \left\{ 1 - \frac{\left[c(t) - c(0) + \frac{m(t)}{MV} \right] V}{\left[Y_i - \frac{c(0)}{A} \right] F_n t} \right\} \quad (8.18)$$

Las propiedades fisicoquímicas utilizadas para los cálculos están informadas en la tabla 8.2. El valor promedio de $k A_a$ obtenido en los experimentos fue $0,28 \text{ s}^{-1}$ y resultó independiente del caudal volumétrico gaseoso, esto se debió a que la velocidad superficial del líquido generada por la fuerza centrífuga fue un orden de magnitud mayor a la del gas como se demostró en el capítulo 3 a partir de la Ec.(3.10). El valor de $k A_a$ es similar al informado en los mejores absorbedores gas-líquido según Charpentier [23], evidenciando el buen desempeño del electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional para llevar a cabo reacciones electroquímicas con reactivos gaseosos.

Tabla 8.2. Propiedades fisicoquímicas del sistema bifásico:

Sistema		Fase líquida $\cong 2 \text{ g S}^{2-} \text{ dm}^{-3}$ Fase gaseosa $\cong 5 \% \text{ H}_2\text{S en N}_2$
$K_1 (80 \text{ °C}) / \text{mol m}^{-3}$	[24]	$3,05 \times 10^{-4}$
$H (80 \text{ °C}) / \text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$	[25]	$3,15 \times 10^{-2}$

A partir de esos resultados se planteó una optimización relacionada con la transferencia de materia en la interfase gas-líquido. La estrategia de trabajo propuesta fue incrementar el área interfacial mediante un distribuidor ubicado en la punta del alimentador de los gases. El mismo contó con 16 orificios radiales de 1 mm fabricado a partir de una barra cilíndrica de teflón mecanizada para obtener la pieza representada en la Figura 8.19.

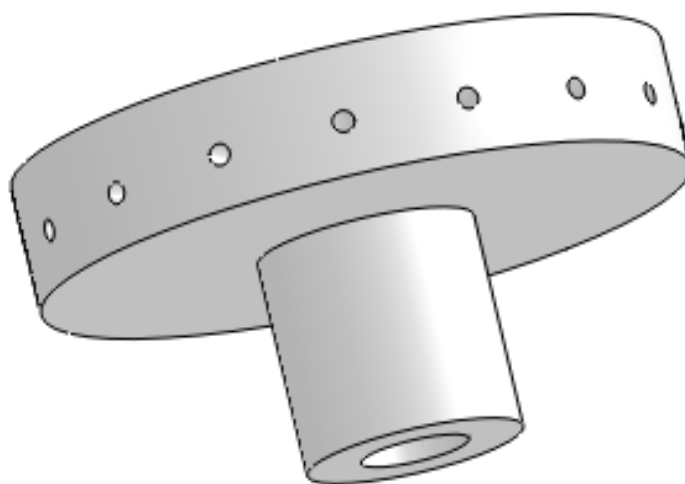


Figura 8.19. Distribuidor de gases para los experimentos bifásicos.

Se realizaron experimentos en el sistema bifásico a 80 °C, un potencial anódico de 1 V, vs SCE, y una velocidad de rotación de 500 rpm con la solución 2 g dm⁻³ de S²⁻ sin ajustar el pH. La mezcla gaseosa ingresó por el distribuidor ubicado en la parte inferior del electrodo tridimensional. Se trabajó, como en el caso anterior, el caudal de $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ durante 1 hora. Los resultados experimentales se encuentran condensados en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Resultados de los experimentos con el distribuidor de gases.

$Q_g / \text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$c(0) / \text{g dm}^{-3}$	$c(t_f) / \text{g dm}^{-3}$	$E_s / \text{kWh kg}^{-1}$	$\rho / \text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	U / V	$\beta / \%$
8×10^{-6}	2,15	1,27	18,68	3,77	8,95	90,68

La presencia de la fase gaseosa mejor distribuida provocó un incremento muy leve en el voltaje de celda y la producción específica, comprobando el correcto funcionamiento del equipo en los experimentos anteriores. La evolución temporal de la corriente para el caudal de $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ fue similar al caso anterior, pero se determinó una concentración final de sulfuro en el electrolito superior al caso del burbujeador, correspondiente a la solubilización del 100 % de la corriente gaseosa.

8.VII Caracterización morfológica del azufre coloidal

Para analizar el producto generado, luego de la acidificación de la solución de polisulfuros resultante de los experimentos, se tomó una gota de la suspensión de partículas de azufre obtenida trabajando con el electrolito bifásico a 1,2 V, vs SCE, y se la colocó sobre un portaobjetos de vidrio, dejándola secar. El electrolito soporte se extrajo mediante la adición de una gota de agua destilada y la absorción de la solución con papel de filtro, repitiendo este procedimiento cuatro veces. El polvo de azufre residual se secó en un desecador con silica gel y se determinó el tamaño de las partículas y su morfología mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 8.20 muestra el histograma del diámetro de las partículas, donde se puede observar que el tamaño de partícula está en el intervalo de 2 μm a 9 μm con un valor medio de 5 μm y una desviación estándar de 1,09 μm . El análisis estadístico se basa en una muestra de 785 mediciones independientes del tamaño de partícula. El polvo de azufre presenta formas diferentes con predominio de partículas esferoidales, como se muestra en la Figura 8.21. La figura 8.22 representa un estudio EDS donde se detecta solamente señal en el lugar característico del azufre, resultando un producto de alta pureza.

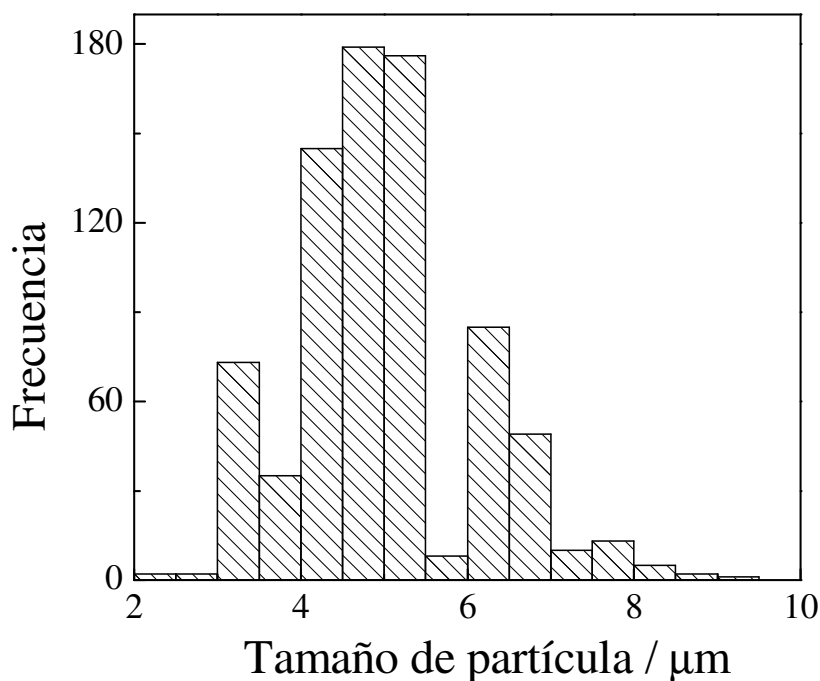


Figura 8.20. Distribución del tamaño de partículas en una muestra de azufre coloidal obtenida con el electrolito bifásico. $\omega = 500$ rpm, $E_{\text{SCE}} = 1,2$ V. $T = 80$ °C.

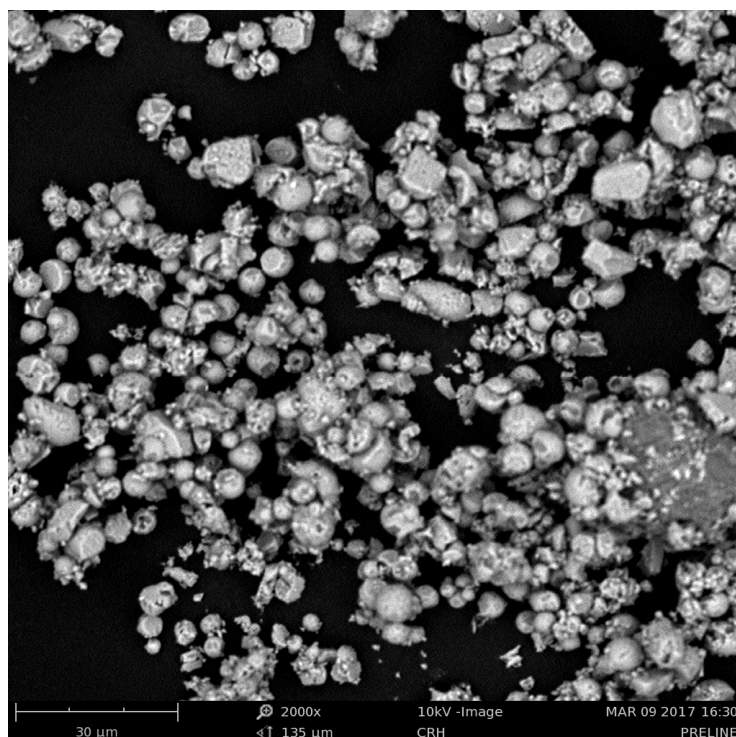


Figura 8.21. Micrografía obtenida a una magnificación $\times 2000$ en el microscopio electrónico de barrido del azufre coloidal. $\omega = 500$ rpm, $E_{\text{SCE}} = 1,2$ V. $T = 80$ °C.

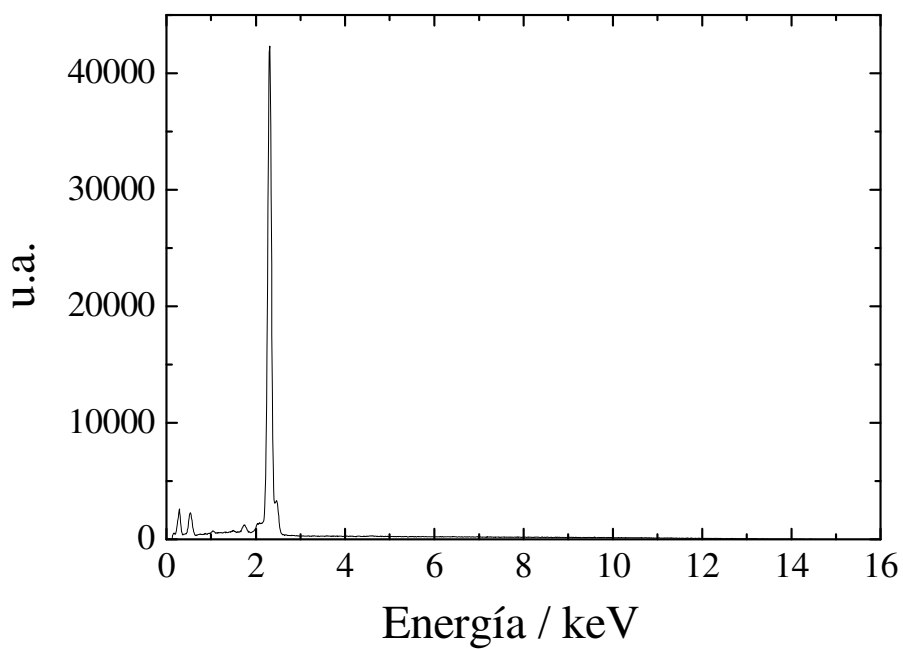


Figura 8.22. Espectro EDS del azufre coloidal producido. $\omega = 500$ rpm, $E_{\text{SCE}} = 1,2$ V. $T = 80$ °C.

8.VIII Conclusiones

- El plomo como material anódico posee un buen comportamiento para la oxidación de sulfuros en soluciones alcalinas a 80 °C con el fin de producir azufre coloidal.
- Se detecta un amplio rango de potenciales de aproximadamente 1,2 V donde la oxidación de sulfuros a polisulfuros tiene lugar a una densidad de corriente constante cuando la velocidad de rotación es superior a 100 rpm. Bajo estas condiciones de transferencia de materia, probablemente un intermediario químico limita la velocidad de reacción.
- Un reactor electroquímico discontinuo con un ánodo cilíndrico rotatorio revestido con plomo presentó muy buen desempeño para la electrosíntesis de polisulfuros y la producción de azufre coloidal. Los compartimentos anódico y catódico deben estar separados por una membrana de intercambio catiónico para evitar la reducción de polisulfuros en el cátodo.
- El uso de un ánodo fabricado con una estructura tridimensional, recubierta con plomo, permitió aumentar 5 veces la producción específica del reactor. Del mismo modo, la reposición de los iones sulfuro por disolución de sulfuro de hidrógeno de una corriente gaseosa significó un aumento adicional en esta figura de mérito a $3,6 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.
- El espesor óptimo del electrodo obtenido experimentalmente, 8 mm, coincide satisfactoriamente con el valor teórico dado por un modelo de distribución de potencial en electrodos tridimensionales.

8.IX Referencias

- [1] W.R. Fetzner, The electrolysis of sodium sulphide solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 32 (1928) 1787.
- [2] M. Farooque, T.Z. Fahidy, Low potential oxidation of hydrogen sulfide on a rotating tripolar wiper-blade electrode via continuous anode reactivation, *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1977) 1191.
- [3] Y.S. Shih, J.L. Lee, Continuous solvent extraction of sulfur from the electrochemical oxidation of a basic sulfide solution in the CSTER system, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 25 (1986) 834.
- [4] K. Petrov, S. Srinivasan, Low temperature removal of hydrogen sulfide from sour gas and its utilization for hydrogen and sulfur production, *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996) 163.
- [5] G. Rajalo, T. Petrovskaya, Selective electrochemical oxidation of sulphides in tannery wastewater, *Environmental Technology* 17 (1996) 605.
- [6] G. Rajalo, T. Petrovskaya, V. Ahelik, Electrochemical oxidation of sulphide and thiosulphate ions using a hydrocyclone electrolytic cell, *Proceedings-Estonian Academy of Sciences Chemistry* 46 (1997) 122.
- [7] M. Behm, D. Simonsson, Electrochemical production of polysulfides and sodium hydroxide from white liquor: Part II: Electrolysis in a laboratory scale flow cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 519.
- [8] B.G. Ateya, F.M. Al-Kharafi, R.M. Abdallah, A.S. Al-Azab, Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 297.
- [9] A.N. Colli, J.M. Bisang, Generalized study of the temporal behaviour in recirculating electrochemical reactor systems, *Electrochimica Acta* 58 (2011) 406.
- [10] H.J. Wiesner, Lead, in: F.A. Lowenheim (Ed.) *Modern Electroplating*, 3 rd., John Wiley, New York, 1974, p. 266.
- [11] M. King, Lead, *Encyclopedia of Chemical Technology* 15 (1998) 50.
- [12] H.E. Morris, R.E. Lacombe, W.H. Lane, Quantitative determination of elemental sulfur in aromatic hydrocarbons, *Analytical Chemistry* 20 (1948) 1037.
- [13] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, 4 th. Ed., Macmillan, London, 1969.

- [14] M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 101 (1954) 306.
- [15] B. Scharifker, Z. Ferreira, J. Mozota, Electrodeposition of lead sulphide, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 677.
- [16] F. Feigl, V. Anger, Spot tests in inorganic analysis, Elsevier Pub. Co., 1972.
- [17] H.L. Clever, F.J. Johnston, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1980.
- [18] A.A. Anani, Z. Mao, R.E. White, S. Srinivasan, A.J. Appleby, Electrochemical production of hydrogen and sulfur by low temperature decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 2703.
- [19] J.M. Bisang, Theoretical and experimental studies of the effect of side reactions in copper deposition from dilute solutions on packed-bed electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 135.
- [20] W.E. Kleinjan, A.d. Keizer, A.J.H. Janssen, Kinetics of the chemical oxidation of polysulfide anions in aqueous solution, *Water Research* 39 (2005) 4093.
- [21] G. Kreysa, K. Jüttner, J.M. Bisang, Cylindrical three-dimensional electrodes under limiting current conditions, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 707.
- [22] R. Alkire, B. Gracon, Flow-through porous electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975) 1594.
- [23] J.-C. Charpentier, Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors, in: T.B. Drew, G.R. Cokelet, J.W. Hoopes, T. Vermeulen (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, New York, 1981, p. 1.
- [24] J.P. Hershey, T. Plese, F.J. Millero, The pK_1^* for the dissociation of H_2S in various ionic media, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (1988) 2047.
- [25] J.J. Carroll, A.E. Mather, The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C and pressures to 1 MPa, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989) 1163.

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

Conclusiones finales

Los resultados obtenidos durante el período de esta tesis doctoral, focalizada en el tratamiento electroquímico de compuestos gaseosos de azufre, se sintetizan en los siguientes párrafos:

En el caso particular del tratamiento de SO_2 para producir azufre coloidal y ácido sulfúrico los experimentos con el electrodo de disco rotatorio destacaron al grafito como material anódico y al acero inoxidable 316 como catódico. Además, se remarca la necesidad de impedir el ingreso del azufre producido catódicamente en el anolito, así como también implementar estrategias para aminorar la pasivación del cátodo, mayor inconveniente presente en este sistema. Estas problemáticas fueron abordadas progresivamente planteando varias alternativas para solventarlas derivando en la confección de diferentes equipos.

Experimentos en un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio destacaron la factibilidad de reciclar un efluente que contenga SO_2 . El grafito como material anódico es capaz de producir ácido sulfúrico con alta eficiencia de corriente a potenciales menores de 1,5 V SCE en condiciones de corriente límite. En la rama catódica el acero inoxidable 316 presentó la mayor producción específica de azufre a un potencial de -0,7 V SCE pero se produjo un decaimiento marcado de la corriente en el tiempo por el bloqueo del área electroactiva. Un separador de PVC microporoso resultó ser adecuado para evitar el ingreso de los productos de reducción al anolito. La pasivación catódica se aminoró mediante el uso de paletas rascadoras o la generación de hidrógeno como reacción secundaria, sin embargo experimentos de larga duración demostraron la necesidad de explorar otras alternativas para resolver este problema.

El aumento de escala a partir del empleo de un reactor electroquímico de placas paralelas dividido de doble canal convergente resultó en una mayor producción específica. El valor de corriente máxima alcanzado en los experimentos fue predicho satisfactoriamente mediante el modelado matemático bajo esa geometría. Estos algoritmos fueron obtenidos mediante el planteo de un balance de materia, asumiendo un comportamiento de flujo pistón y aplicando la correlación para el coeficiente de transferencia determinada por este grupo de trabajo. Sin embargo el bloqueo del área

catódica produjo la disminución temporal de la corriente del sistema, aún bajo la generación de hidrógeno o con el aumento del caudal de operación.

Se aminoró la pasivación catódica, tanto en el cilindro rotatorio como en el reactor de placas paralelas, a partir del aumento de la temperatura de trabajo en conjunto con la generación de hidrógeno. Trabajando a un valor de 46 °C y a un potencial de -0,7 V SCE se obtuvieron velocidades de reacción estables en el tiempo mejorando el desempeño de ambos equipos. Los resultados experimentales concordaron con las predicciones teóricas de manera satisfactoria.

El uso de ultrasonido en un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio resultó una alternativa promisoría dado que fue capaz de separar el azufre de la superficie catódica. Además consiguió obtener las mejores condiciones de transferencia de materia, en comparación con los demás equipos implementados en el desarrollo de esta tesis, en la presencia de una fase gaseosa a potenciales más negativos que -0,6 V SCE. Otra virtud de este sistema fue el cambio en la selectividad en la reacción de reducción de SO₂ hacia azufre, incrementando de esta manera la producción específica en el reactor.

El cambio de geometría o la aplicación de ultrasonido no afectaron a las características del producto catódico. En los experimentos se obtuvo azufre elemental de alta pureza con morfología esférica y un diámetro promedio de 1,85 µm.

En el desarrollo del tratamiento electroquímico de H₂S se adoptó al plomo como material anódico a partir de los experimentos con el electrodo de disco rotatorio. La estrategia de trabajo fue implementar un electrolito alcalino a una temperatura de 80 °C con el objetivo de producir polisulfuros. Este sistema contó con un rango de potenciales de 1,2 V donde la velocidad de reacción estuvo limitada probablemente por una etapa química, justificando la escasa influenciada de las condiciones de transferencia de materia en los valores de corriente.

Se destaca la factibilidad del empleo de un reactor con electrodo cilíndrico rotatorio dividido por una membrana catiónica, evitando así la reducción de los productos anódicos. Los experimentos exhibieron una alta eficiencia de corriente para la producción de polisulfuros y un consumo energético específico aceptable en el rango de trabajo, una característica que posibilitaría competir con el proceso Claus implementado actualmente en la industria.

Un electrodo bidimensional de plomo demostró poseer estabilidad temporal para realizar la oxidación presentando bajas velocidades de reacción. Por ello se implementó un conjunto de electrodos tridimensionales resultando en un incremento de la producción específica del equipo. A partir de la acidificación del producto se produjeron esferoides de azufre con alta pureza y un tamaño de partícula promedio de 5 μm .

El espesor óptimo obtenido experimentalmente concuerda con las predicciones teóricas dadas por un modelo de distribución de potencial en electrodos tridimensionales.

La estructura tridimensional facilitó la transferencia de materia gas-líquido durante los experimentos bifásicos debido a la generación de un flujo bifásico inducido por la fuerza centrífuga de la rotación, realizando un mezclado apropiado entre fases.

El modelo matemático desarrollado para representar el comportamiento de los reactores bifásicos con electrodos cilíndricos rotatorios tridimensionales permitió correlacionar los datos experimentales y obtener un coeficiente de transferencia de materia volumétrico. Se destaca esta configuración demostrando un buen desempeño en comparación con otros equipos de contacto gas-líquido.

El reactor con electrodo cilíndrico rotatorio tridimensional demostró ser eficiente para la oxidación de dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno siendo promisorio su estudio para otros sistemas gas-líquido.

Líneas de investigación que derivan de la presente tesis:

A partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo de la tesis se pretende continuar trabajando con los siguientes objetivos:

Estudiar la reducción espontánea de dióxido de azufre a azufre coloidal con el empleo de agentes reductores apropiados y determinar el tipo de reactor más conveniente para este proceso. Durante el período de beca doctoral experimentos preliminares demostraron que algunas aleaciones de aceros inoxidables operan como agentes reductores, lo cual amerita dedicar una mayor atención para examinar esta alternativa en más profundidad.

Continuar la investigación de la oxidación de sulfuro de hidrógeno y la reducción de dióxido de azufre en reactores con condiciones fluidodinámicas mejoradas. De este modo se extiende la investigación a equipos con flujo de solución y fase gas para determinar su comportamiento. Con ello se pretende generar mayor información sobre unidades alternativas para llevar a cabo la reacción propuesta, y poder seleccionar la más apropiada.